

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-243155

(43)Date of publication of application : 29.08.2003

(51)Int.Cl.

H05B 33/04
H05B 33/10
H05B 33/14

(21)Application number : 2002-044435

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 21.02.2002

(72)Inventor : YAMADA TAKETOSHI
KITA HIROSHI

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DISPLAY DEVICE AND SEALING METHOD OF ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DISPLAY ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an organic EL display device of long life by sealing an organic electroluminescent display element to seal off moisture contained in an outside air and to obtain an excellent sealing method capable of sealing the organic EL display element or other electronic devices and restraining permeation of moisture into the sealed space.

SOLUTION: With the organic EL display device consisting of an organic EL display element, and an airtight vessel housing the organic EL display element and shielding an outside air, the airtight vessel is constituted of a substrate each lapped on the top and bottom faces of the organic EL display element and a sealing material fitted between the two substrates so as to surround an outer periphery of the organic EL display element for bonding the two substrates and shielding the organic EL display element from the outside air. At least one film layer containing a metal oxide or a nitride is formed at least on cut surfaces of the substrates.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

20.12.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the
original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the organic electroluminescence display which consists of an organic
electroluminescence display device and a well-closed container which contains this organic
electroluminescence display device and intercepts the open air Two substrates which this well-
closed container laid on top of the top face and inferior surface of tongue of this organic
electroluminescent element, respectively and which counter, It is prepared. and -- this -- two
substrates doing, and so that the periphery of this organic electroluminescence display device
may be surrounded It is formed from the sealant for intercepting this organic
electroluminescence display device from the open air which pastes up two substrates. at least
-- this -- the organic electroluminescence display characterized by coming to make at least one
stratification of film containing a metallic oxide or a nitride the cutting plane of two substrates.

[Claim 2] The organic electroluminescence display according to claim 1 characterized by
carrying out at least one stratification of film containing a metallic oxide or a nitride to the
substrate front faces of said well-closed container and cutting planes, and all the sealant
peripheral faces.

[Claim 3] Two substrates which were laid on top of the top face and inferior surface of tongue
of an organic electroluminescence display device and this organic machine

electroluminescence display device, respectively and which counter, And the this substrate which counters does, and it is prepared so that the periphery of this organic electroluminescence display device may be surrounded. the well-closed container formed from the sealant for intercepting this organic electroluminescent element from the open air which pastes up the substrates which counter -- this -- two substrates -- to a cutting plane at least The closure approach of the organic electroluminescence display device characterized by carrying out 1 stratification of the film containing a metallic oxide or a nitride at least.

[Claim 4] The closure approach of the organic electroluminescence display device according to claim 3 characterized by carrying out 1 stratification of the film containing a metallic oxide or a nitride at least to the substrate front faces of a well-closed container and cutting planes, and all the sealant peripheral faces.

[Claim 5] The closure approach of the organic electroluminescence display device according to claim 3 or 4 characterized by forming by the atmospheric pressure plasma method using the reactant gas which contains an organosilicon compound for the film of at least one layer whose thickness is 100nm or more by containing said metallic oxide or nitride.

[Claim 6] The closure approach of the organic electroluminescence display device according to claim 5 characterized by forming the film of at least one layer which contains a metallic oxide or a nitride by putting a substrate cutting plane at least in the style of [which generated the reactant gas which contains an organosilicon compound under atmospheric pressure or the pressure near the atmospheric pressure by considering as the plasma state by inter-electrode discharge which counters] the plasma in a substrate cutting plane at least.

[Claim 7] The closure approach of the organic electroluminescence display device according to claim 6 characterized by carrying out 1 stratification of the film containing a metallic oxide or a nitride at least to the substrate front faces of said well-closed container and cutting planes, and all the sealant peripheral faces.

[Claim 8] The closure approach of the organic electroluminescence display device according to claim 6 or 7 which the thickness of the film containing said metallic oxide or nitride is 100nm or more, and is characterized by forming in the outermost surface of this film further the film with which a metallic oxide or a nitride is contained and thickness does not exceed 70nm, and whose carbon content in the film is 0.2% or less.

[Claim 9] The closure approach of an organic electroluminescence display device given in any 1 term of claims 5-8 which are the high-frequency voltage exceeding 100kHz, and are characterized by supplying two or more 1 W/cm power, and making it discharge.

[Claim 10] Closure film of the moisture characterized by carrying out the laminating of the film with which a metallic oxide or a nitride is contained, a metallic oxide or a nitride is contained in the film much more at least and the outermost surface much more at least whose thickness is 100nm or more, carbon content is 0.2% or less, and thickness does not exceed 70nm.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention seals electron devices, such as an organic electroluminescence (EL) display device, closes this from the moisture contained in the open air, and relates to the organic electroluminescence (EL) indicating equipment or electron device obtained by this approach, concerning the closure approach made long lasting.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, glass has been used from the height of thermal stability or transparency as a substrate for electron devices like CCD or a CMOS sensor as a substrate for indicating equipments, such as a liquid crystal display and an organic electroluminescence display.

[0003] In recent years, with the spread of Personal Digital Assistant devices, such as a cellular phone, that it is easy to be divided in the indicating equipment and electron optics device which can receive also in these terminal equipments, rather than thought glass, flexibility cannot break easily highly and adoption of a light plastic plate is considered.

[0004] However, when the plastic plate usually produced contained moisture in the interior, for example, this was used for an organic electroluminescence display, there was a problem that the endurance of a display etc. fell under the effect of the moisture which the moisture diffused in the display and diffused gradually. For example, there is a problem of the dark spot which is a nonluminescent field occurring to a luminescence field.

[0005] however, since the plastic plate has moisture permeability, it forms metallic-oxide film, such as a penetrable low silica of moisture, in a plastic plate by direct vacuum evaporation, or Moreover, for example, it sets to WO0036665. By the approach of forming the closure film by

vapor-depositing and carrying out the polymerization of the monomer containing acrylate, vapor-depositing a silica, vapor-depositing the monomer which contains acrylate further, and carrying out a polymerization, or forming the penetrable low film of moisture in a resin substrate further The attempts for which the moisture permeability of a resin substrate is reduced are various line crack *****.

[0006] Usually, after forming a display device and an electron device on these substrates and forming this display device and an electron device on these substrates for closing from the open air, the approach of closing the perimeter of superposition with the low closure ingredient of moisture permeability too, and using further, as a well-closed container the substrate to which the moisture permeability of the above-mentioned moisture was reduced is common.

[0007] However, although the low film of the moisture permeability formed on the resin substrate can block invasion of the moisture from a substrate flat-surface side About transparency of the water from the cross-section side of the plastic plate cut according to the magnitude of a device Since it cannot prevent, the aforementioned failure by transparency of moisture takes place in the field near especially the periphery of a display device, or Moreover, there is a problem of allowing transparency of moisture further, from the part which the polymer film and the inorganic substance film tended to separate during handling, and separated from the cutting plane, and it had become a problem how the closure is performed further completely.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention seals an organic electroluminescence display device, this is closed from the moisture contained in the open air, and it is in obtaining a long lasting organic electroluminescence indicating equipment, and the electron device of an organic electroluminescence display device or others etc. is sealed, and it is in acquiring the outstanding closure approach which can suppress osmosis of the moisture to a closed space.

[0009]

[Means for Solving the Problem] The above-mentioned purpose of this invention is attained by the following means.

[0010] 1. In Organic Electroluminescence Display Which Consists of Organic Electroluminescence Display Device and Well-closed Container Which Contains this Organic Electroluminescence Display Device and Intercepts Open Air Two substrates which this well-closed container laid on top of the top face and inferior surface of tongue of this organic electroluminescence display device, respectively and which counter, It is prepared. and -- this - two substrates doing, and so that the periphery of this organic electroluminescence display device may be surrounded It is formed from the sealant for intercepting this organic electroluminescence display device from the open air which pastes up two substrates. at least

- this -- the organic electroluminescence display characterized by coming to make at least one stratification of film containing a metallic oxide or a nitride the cutting plane of two substrates.
- [0011] 2. Organic electroluminescence display given in said 1 characterized by carrying out at least one stratification of film containing metallic oxide or nitride to substrate front faces of said well-closed container and cutting planes, and all sealant peripheral faces.
- [0012] 3. Two Substrates Which were Laid on top of Top Face and Inferior Surface of Tongue of Organic Electroluminescence Display Device and this Organic Machine Electroluminescence Display Device, Respectively and Which Counter, And the this substrate which counters does, and it is prepared so that the periphery of this organic electroluminescence display device may be surrounded. the well-closed container formed from the sealant for intercepting this organic electroluminescence display device from the open air which pastes up the substrates which counter -- this -- two substrates -- to a cutting plane at least The closure approach of the organic electroluminescence display device characterized by carrying out 1 stratification of the film containing a metallic oxide or a nitride at least.
- [0013] 4. Closure approach of organic electroluminescence display device given in said 3 characterized by carrying out 1 stratification of film containing metallic oxide or nitride at least to substrate front faces of well-closed container and cutting planes, and all sealant peripheral faces.
- [0014] 5. Said 3 characterized by forming by atmospheric pressure plasma method using reactant gas which contains organosilicon compound for film of at least one layer whose thickness is 100nm or more by containing said metallic oxide or nitride, or closure approach of organic electroluminescence display device given in 4.
- [0015] 6. Closure approach of organic electroluminescence display device given in said 5 characterized by forming film of at least one layer which contains metallic oxide or nitride by putting substrate cutting plane at least in the style of [which generated the reactant gas which contains an organosilicon compound under atmospheric pressure or the pressure near the atmospheric pressure by considering as the plasma state by inter-electrode discharge which counters] plasma in substrate cutting plane at least.
- [0016] 7. Closure approach of organic electroluminescence display device given in said 6 characterized by carrying out 1 stratification of film containing metallic oxide or nitride at least to substrate front faces of said well-closed container and cutting planes, and all sealant peripheral faces.
- [0017] 8. Said 6 which thickness of film containing said metallic oxide or nitride is 100nm or more, and is characterized by forming in the outermost surface of this film further film with which metallic oxide or nitride is contained and thickness does not exceed 70nm, and whose carbon content in film is 0.2% or less, or closure approach of organic electroluminescence display device given in 7.

[0018] The closure approach of an organic electroluminescence display device given in said any 1 term of 5-8 which is the high-frequency voltage exceeding 9.100kHz, and is characterized by supplying two or more 1 W/cm power, and making it discharge.

[0019] 10. Closure film of the moisture characterized by carrying out the laminating of the film with which a metallic oxide or a nitride is contained, a metallic oxide or a nitride is contained in the film much more at least and the outermost surface much more at least whose thickness is 100nm or more, carbon content is 0.2% or less, and thickness does not exceed 70nm.

[0020] We were able to get the long lasting display device variously with the resin substrate which has the closure film of the moisture which conquered the above-mentioned trouble by the above-mentioned configuration, and the well-closed container produced using it as a result of examination.

[0021] Resin substrates, such as a polyethylene terephthalate film In order to use as a substrate of electron devices, such as said organic electroluminescence display device, to seal this from the outside and to remove the effect of moisture In order that there may be no permeability of own moisture of a resin film in sufficiently low level, it may fully reduce the permeability of moisture and may close a steam, It is required to combine the penetrable low closure film of moisture which gave 100nm or more and a certain amount of desirable thickness like 500nm or more to the resin film. Although the closure engine performance of moisture improves by sealing said organic electroluminescence display device etc. using the resin substrate which has these closure film In order to close electron devices, such as said organic electroluminescence display device, from the outside and to remove the effect of moisture in this invention forming also in the cutting plane of the substrate which constitutes the well-closed container further formed only not only in the resin substrate front face in the film which contains a metallic oxide or a nitride for this closure film sees that the closure effectiveness is more high, and it is begun to require it

[0022] About this invention, the gestalt of operation is explained using drawing below. As mentioned above, in order to intercept a display device and an electron device from the open air using the resin substrate which has the closure film, after forming this display device and an electron device on said low resin substrate of moisture permeability, the approach of closing the perimeter of superposition by the low sealant of moisture permeability too, and using further, as a well-closed container the resin substrate to which the moisture permeability of said moisture was reduced is common.

[0023] Drawing 1 vapor-deposits the silica indicated by the above, for example, WO0036665 grade, and resin substrates, such as polyethylene terephthalate (PET) in which the closure film containing a metallic oxide or nitrides etc. which vapor-deposited and carried out the polymerization of the monomer which contains acrylate further, or mention it later, such as a silica, was formed, are shown (about the resin which constitutes a substrate, it mentions later).

In drawing 1 , S expresses a resin substrate and 11 expresses said closure film.

[0024] In order to form a well-closed container using the resin substrate which has these closure film, it ****s in the size first doubled with resin films, such as these polyethylene terephthalate, at the magnitude of the organic electroluminescence display device which is going to create the resin substrate in which the closure film was formed, or an electron device, and is with this as a substrate, and said organic electroluminescence display device and electron device are formed on this substrate.

[0025] In order to seal said organic electroluminescence display device, electron device, etc., after forming a component on such a substrate, lamination and a component are intercepted for both of a substrate who put these substrates on superposition, the substrate which has arranged to the perimeter of a component so that the penetrable low sealant of moisture may be surrounded, and formed the component in it further, and the upper part as a substrate which counters the upper part of a component from the open air.

[0026] An example of the organic electroluminescence display which closed the organic electroluminescence display device which has such a configuration in the well-closed container was shown in drawing 2 . In here, 1 is a substrate which consists of a resin substrate S and said closure film 11, and, as for 2, a sealant and 3 express the organic electroluminescence display device. Here, although both substrates are using the same thing, as long as it is the penetrable low substrate of moisture, a thing different, respectively may be used.

[0027] Moreover, another example of the organic electroluminescence display constituted using the substrate which has the closure film (respectively 11 and 12) in the field of the both sides of the resin substrate S was shown in drawing 3 . The closure film 11 and 12 may differ, respectively, and may be the same.

[0028] When it explains in said drawing 2 , the organic electroluminescence display device 3 the closure is carried out to the space intercepted from the open air with two substrates 1 and the closure ingredient 2 -- having -- **** -- the closure film 11 -- the direction of an arrow head A, i.e., the substrate of an organic EL device, -- or Although enough stopped by existence of the closure film about invasion of the moisture from a perpendicular direction, or a steam to another substrate put on the display device On the other hand, to osmosis of the moisture from an parallel direction, the closure film does not exist to the cutting plane of the substrate shown by the arrow head B in drawing to a substrate side, but it is quite defenseless. Although the area of a cross section is not so large, as a display which still closed the organic electroluminescence display device, osmosis of the moisture from the substrate cross section which constitutes a well-closed container will be comparatively large, and will cause failure of a dark spot etc. in the field near the surrounding substrate cross section of a display. Also although it is called the perimeter of a display, in a display, this failure influences the grace of an image and is fatal.

[0029] Moreover, when the substrate 1 which has the closure film 11 and 12 is used for the both sides of the resin substrate S as shown in drawing 3 , as long as the low ingredient of moisture permeability is used for the closure ingredient 2, between each closure film 11 formed in the adhesion side with this closure ingredient and the closure ingredient of an up-and-down substrate, completely, from the open air, an organic electroluminescence display device is sealed completely and the closure is carried out.

[0030] The inside of a resin film by however, the thing (an arrow head B shows too) which moisture permeates from the cross section (cutting plane) of the substrate 1 which was used for the closure film and with which the film of a metallic oxide is not formed, for example Some closure film near a cross section by being destroyed in response to osmosis by moisture from the interior of a resin film There is a phenomenon which a crack and exfoliation promote, and although it is not [like] remarkable case [in the above and drawing 2], as for the perimeter part of a display, compared with a part for a core, degradation tends to progress too.

Moreover, adhesion with a closure ingredient is uniform, and in order to raise the life of an organic electroluminescence display device further since a life deteriorates further when not perfect, it is required to prevent osmosis of the moisture from a substrate cross section too.

[0031] Therefore, this invention is with the compound substrate which consists of a resin substrate and closure film, such as such plastic film, an organic electroluminescence display device etc. is sealed from the outside (other electron devices may be used), and the approach for closing this completely from the effect of moisture is offered.

[0032] According to this invention, after forming the well-closed container which intercepted an electron device like a liquid crystal display component, an organic electroluminescence display device or CCD, or a CMOS sensor etc. from the open air using the resin substrate, the film which contains the low metallic oxide or low nitride of moisture permeability from the exterior can be formed as closure film, and an internal display device can be intercepted from external moisture.

[0033] After intercepting this invention from the outside with the well-closed container which formed electron devices, such as an organic electroluminescence display device, using the resin substrate at least, By forming in a substrate cutting plane (cross section) at least the sealant which constitutes the cutting plane of the substrate which constitutes this well-closed container, and the film containing the low metallic oxide or low nitride of water permeability as closure film Degradation of electron devices, such as an organic electroluminescence display device by moisture, is prevented, and the organic electroluminescence display formed by the approach or this approach of raising a life is offered.

[0034] Therefore, after constituting the well-closed container which seals the aforementioned display device etc. as one mode of this invention by the plastic plate and sealant which were shown in said drawing 1 , and which formed the closure film beforehand, the mode which

forms the closure film in the cutting plane of a substrate is raised anew. [like]

[0035] Moreover, they are the resin substrate itself and sealants (although mentioned later), such as plastics, for example, polyethylene phthalate etc., for example, without using the resin substrate which formed the closure film from the beginning as another mode. for example, heat-curing mold epoxy system resin, ultraviolet curing mold epoxy system resin, or the room-temperature-setting mold epoxy system resin using a reaction initiator etc. -- it can use, after closing beforehand the electron device of an organic electroluminescence display device or others etc. in the constituted well-closed container The sealant the resin substrate front face which constitutes a well-closed container, a cutting plane, and for intercepting this display device from the outside at the same time it pastes up each resin substrate further etc. can raise the mode which forms the closure film in the whole outer surface of a well-closed container later.

[0036] Moreover, this invention intercepts these display devices from moisture, and offers the penetrable low closure film of moisture used especially for a substrate cross section (and substrate) since the well-closed container closed inside is constituted.

[0037] In order to form the precise film comparatively hard as an ingredient of the closure film with the low permeability of water, the metallic oxide or the nitride is suitable.

[0038] The film containing a metallic oxide or a nitride For example, the approach of painting the solution called sol gel process, Moreover, although you may form by what kind of approaches, such as vacuum deposition, sputtering, and a CVD method (chemical vacuum deposition), in order to carry out film formation at least at the cutting plane of said substrate Vacuum deposition and the approach by plasma treatment are suitable, and explain in full detail behind especially. The formation approach by the plasma treatment atmospheric pressure or near the atmospheric pressure is suitable. The plasma style made into the plasma state by inter-electrode discharge which counters especially, using an organometallic compound as reactant gas by the thing of the well-closed container which sealed said display device sprayed on a substrate cutting plane at least The approach of forming in this cutting plane (cross section) at least irrespective of configurations, magnitude, etc., such as a formed display device film formation (surface treatment) is made to the part of arbitration by turning the field which wants to carry out film formation (surface treatment) in the direction of a plasma style -- moreover, the thing for which the precise film which is the description of plasma electrodischarge treatment can be formed -- It is desirable because of being [of reactant gas] selection, membranous physical properties etc. being further controllable by plasma generating conditions, etc. Incidentally, the pressure near atmospheric pressure is put atmospheric pressure or near the atmospheric pressure, and it is under the pressure of 93kPa-104kPa preferably under the pressure of 20kPa-110kPa.

[0039] There is an organometallic compound as a compound used as reactant gas which

forms the film containing the metallic oxide or nitride of this invention used for the atmospheric pressure plasma method as closure film.

[0040] In the film which contains said metallic oxide or nitride in this invention, about 90% or more, I hear that a metallic oxide or a nitride occupies this a principal component and among [all] a constituent as containing, and it is.

[0041] As a metallic oxide or a nitride, metal acid nitrides, such as metal nitrides, such as metallic oxides, such as oxidation silicon, titanium oxide, indium oxide, tin oxide, ITO (indium oxide tin), and an alumina, and silicon nitride, acid silicon nitride, and acid titanium nitride, etc. are raised.

[0042] It is more desirable to include a nitrogen atom, since gas barrier property somewhat lets moisture pass a little by slight lowness although oxidation silicon has high transparency. Since the permeability of light falls conversely, when light transmission nature is required, if x and y are the values with which are satisfied of the following formulas, they are [one layer of nearby] desirable [if in the case of acid silicon nitride and acid titanium nitride it is expressed with the presentation of SiOxNy and TiOxNy and the ratio of nitrogen is raised, gas barrier property will be reinforced but] to a substrate in respect of light transmission nature.

[0043] When it is $0.4 \leq x/(x+y) \leq 0.8$, $x=0$ [for example,], in SiN , it hardly lets light pass. The ratio of an oxygen atom and a nitrogen atom can be measured like the carbon content later mentioned using XPS (ESCA/CAB[by VG scientific company]-200R).

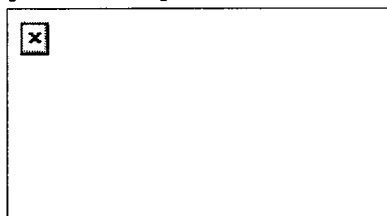
[0044] In this invention, especially since the permeability of moisture is small as a principal component of the film containing a metallic oxide or a nitride, oxidation silicon and the tin oxide are desirable.

[0045] moreover -- as the reactant gas for forming these metallic oxides or nitrides -- an organometallic compound and metal hydride -- it can use -- this compound -- ordinary temperature ordinary pressure -- it is -- a gas, a liquid, and a solid-state -- although you may be in which condition, in the case of a gas, it can introduce as it is in discharge space, and it is used, making it evaporate with means, such as heating, reduced pressure, and ultrasonic irradiation, in the case of a liquid and a solid-state. Moreover, you may dilute and use it with a solvent and organic solvents and these mixed solvents, such as a methanol, ethanol, and n-hexane, can be used as a solvent. In addition, since these diluent solvents are disassembled the shape of a molecule, and in the shape of an atom during plasma electrodischarge treatment, most effects can be disregarded.

[0046] The compound which there is no generating of corrosive and harmful gas as an organometallic compound in order to form the oxidation silicon film, and is expressed with following general formula (1) - (5) from there being little dirt on a process etc., for example is desirable.

[0047]

[Formula 1]

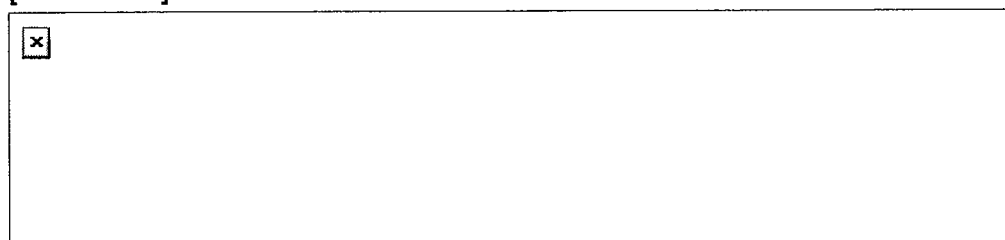


[0048] R21 to R26 expresses a hydrogen atom or a univalent radical among a formula. n1 expresses the natural number.

[0049] As an example of a compound expressed with a general formula (1), hexamethyl disiloxane (HMDSO), tetramethyl disiloxane (TMDSO), 1, 1, 3, 3 and 5, 5-hexamethyl trisiloxane, etc. are mentioned.

[0050]

[Formula 2]



[0051] R31 and R32 express a hydrogen atom or a univalent radical among a formula. n2 expresses the natural number.

[0052] Hexamethyl cyclotetrasiloxane, octamethylcyclotetrasiloxane, decamethyl cyclopentasiloxane, etc. are mentioned as an example of a compound expressed with a general formula (2).

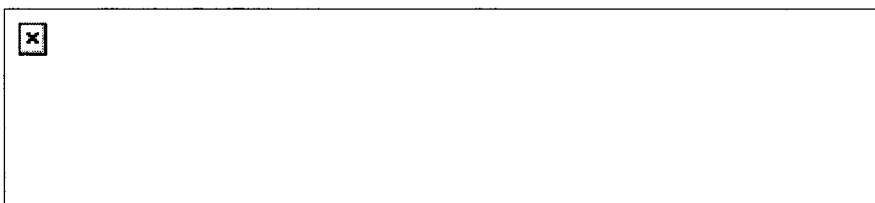
[0053] General formula (3)

(R41) R41 and R42 express a hydrogen atom or a univalent radical among a $n\text{Si}(\text{R42})_4-n$ type. n expresses the integers from 0 to 3.

[0054] As an example of an organosilicon compound expressed with a general formula (3) A tetra-ethoxy silane (TEOS), methyl trimethoxysilane, methyl triethoxysilane, Dimethyldimethoxysilane, dimethyl diethoxysilane, trimethylethoxysilane, Ethyltrimethoxysilane, ethyltriethoxysilane, n-propyltrimethoxysilane, KISHIRU trimethoxysilane, phenyltrimethoxysilane, vinyltrimethoxysilane, vinyltriethoxysilane, etc. are mentioned to n-propyl triethoxysilane, n-butyltrimethoxysilane, i-butyltrimethoxysilane, and n-.

[0055]

[Formula 3]



[0056] A expresses single bond or a divalent radical among a formula. R51-R55 express a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group, a cycloalkyl radical, an alkenyl radical, an aryl group, an aromatic heterocycle radical, the amino group, or a silyl radical independently, respectively. R51, and R52, R54 and R55 condense, and they may form the ring.

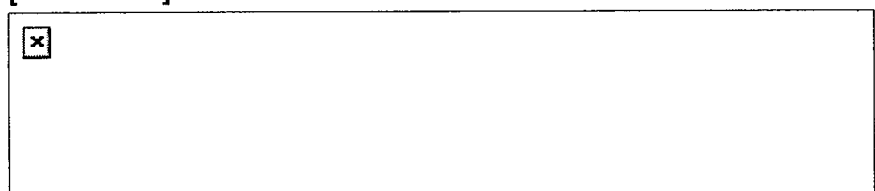
[0057] In a general formula (4), they are single bond or the divalent radical of carbon numbers 1-3 preferably as A. R54 and R55 condense, may form the ring, and can mention a pyrrole ring, a piperidine ring, a piperazine ring, an imidazole ring, etc. as a ring formed. R51-R53 are a hydrogen atom, a methyl group, or an amino group preferably.

[0058] As an example of a compound expressed with a general formula (4) Aminomethyl trimethylsilane, a dimethyl dimethylamino silane, dimethylamino trimethylsilane, Allyl compound amino trimethylsilane, diethylamino dimethylsilane, 1-trimethylsilyl pyrrole, 1-trimethylsilyl pyrrolidine, isopropyl aminomethyl trimethylsilane, Diethylamino trimethylsilane, ANIRINO trimethylsilane, 2-piperidino ethyl trimethylsilane, 3-butylamino propyl trimethylsilane, 3-piperidino propyl trimethylsilane, Bis(dimethylamino) methylsilane, 1-trimethylsilyl imidazole, Bis(ethylamino) dimethylsilane, bis(dimethylamino) dimethylsilane, Bis(butylamino) dimethylsilane, 2-aminoethyl aminomethyl dimethyl phenylsilane, 3-(4-methyl piperazino propyl) trimethylsilane, dimethylphenyl piperazino methylsilane, a butyldimethyl-3-piperazino propyl silane, dianilino dimethylsilane, a bis(dimethylamino) diphenyl silane, etc. are raised.

[0059] Especially a desirable compound is expressed with a general formula (5) in a general formula (4).

[0060]

[Formula 4]



[0061] R61 to R66 expresses a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group, a cycloalkyl radical, an alkenyl radical, an aryl group, or an aromatic heterocycle radical independently among a formula, respectively. In a general formula (5), R61 to R66 is the hydrocarbon group of carbon numbers 1-10 preferably from a viewpoint of the ease of evaporation, and at least two and at least 2 of R64 to R66 of R61 to R63 are the things of a methyl group more

preferably. As an example of a compound expressed with a general formula (5), it is 1, 1, 3, and 3-tetramethyl disilazane, 1, and 3-screw (chloromethyl). - It is 1, 1, 3, and 3-tetramethyl disilazane, hexamethyldisilazane, 1, and 3-divinyl. - 1, 1, 3, and 3-tetramethyl disilazane etc. is mentioned.

[0062] Moreover, in order to form the tin oxide, for example, dibutyl tin diacetate etc. is raised.

[0063] Moreover, the film of an oxygen atom and a nitrogen atom which contains metal atoms, such as either, silicon, or tin, at least can be further obtained for oxygen gas or nitrogen gas combining the above-mentioned organometallic compound at a predetermined rate.

[0064] Furthermore, in order to adjust the carbon content in the film so that it may mention later, hydrogen gas etc. may be mixed in mixed gas like the above.

[0065] To these reactant gas, although helium and an argon are used preferably, helium, neon, an argon, a krypton, a xenon, a radon, etc. mix inert gas, and especially specifically perform film formation by the 18th group atom of a periodic table, and supplying a plasma discharge generator (plasma generator) as mixed gas. Although the rate of inert gas and reactant gas changes with properties of the film which it is going to obtain, to the whole mixed gas, it makes the rate of inert gas 90.0 - 99.9%, and supplies reactant gas.

[0066] The flexibility of the film containing a metallic oxide or a nitride is controllable by controlling plasma generating conditions, using these organometallic compounds as reactant gas. That is, by controlling the generating conditions of the plasma and forming the film, a carbon atom can be made to contain in the film containing a metallic oxide or a nitride (being able to change carbon content), and membranous flexibility changes with the values of carbonaceous content.

[0067] Since particles, such as ion ** of the reactant gas origin which exists in inter-electrode by the atmospheric pressure plasma method, will exist by the high consistency as compared with the vacuum plasma method, a spatter, etc., this originates in the carbon of the organometallic compound origin tending to remain. As for the carbon in the film, it is desirable to contain slightly from giving flexibility to the film and damage resistance improving, and it is desirable to make it concrete 0.2-5 mass % content. If contained exceeding 5 mass %, physical properties, such as a membranous refractive index, change with time and are not desirable.

[0068] It is the high-frequency voltage which exceeds 100kHz for discharge so that the carbon content in the film may be mentioned later to consider as 0.2 to 5 mass %, and it is desirable to supply two or more 1 W/cm power, and to make plasma discharge cause, and it is desirable to have the sine wave form which continued as high-frequency voltage.

[0069] This carbon content decreases, so that the frequency of a power source and the frequency of the RF of the electrical potential difference impressed to an electrode depending on a supply voltage are mainly high, and, so that a supply voltage becomes large. Moreover, if

hydrogen gas is poured in into mixed gas, a carbon atom can become is easy to be consumed, the content in the film can be reduced, and it can control also by this.

[0070] By considering as the supple film, the film containing the metallic oxide or nitride which is formed in order to raise the closure nature of a steam and which has preferably 100nm or more of thickness 500nm or more causes a crack, or prevents exfoliating by stress relaxation. Moreover, in this invention, the configuration of a cross section also mitigates the exfoliation and the crack from a substrate cutting plane when bending by the granularity when seeing with a micro view etc.

[0071] It illustrates concretely below about the mixed gas for it being above, for example, forming the film which contains Si, O, N, and also C at a predetermined rate.

[0072] $x/(x+y)$ is 0.80 or less, and the case where the acid silicon nitride (SiON) film which does 0.2-5 mass % content of carbon further is formed from the reactant gas of a silazane and oxygen gas is explained. In this case, all of Si and N in the film are the silazane origin.

[0073] 0.01 among mixed gas - 5 volume % of oxygen gas is desirable, and it is 0.05 to 1 volume % more preferably. Moreover, it is desirable to mix by volume to which the mole ratio of oxygen gas to a silazane will be 1 to 4 times the presentation ratio (mole ratio) of the film to obtain from the reaction effectiveness of oxygen and a silazane. Thus, the rate to the whole mixed gas of oxygen gas and the rate to a silazane are set up.

[0074] Moreover, when not introducing oxygen gas but forming an SiN film from a silazane, the silazane made to evaporate is good to the whole mixed gas at 0.2 - 1.5 volume %. Since carbon remains considerably that it is as it is into the film, the hydrogen gas below 2 volume % of mixed gas can be mixed at the maximum, and the carbon in the formed film can be reduced.

[0075] As a source of Si, not only the above organosilicon compounds but an inorganic silicon compound may be used.

[0076] Moreover, ozone, a carbon dioxide, water (steam), etc. may be used as a source of oxygen in addition to oxygen gas, and ammonia, nitrogen oxides, etc. may be used as a nitrogen source in addition to a silazane or nitrogen gas.

[0077] As a resin substrate which can have and can be in this invention in order to form a well-closed container Although there is flexibility, the resin film whose thickness is 50-500 micrometers is desirable and there is especially no limitation, specifically Polyester, such as polyethylene terephthalate and polyethylenenaphthalate, Polyethylene, polypropylene, cellophane, cellulose diacetate, Cellulose triacetate, cellulose acetate butylate, cellulose acetate propionate, Cellulose ester or those derivatives, such as cellulose acetate phthalate and nitrocellulose, A polyvinylidene chloride, polyvinyl alcohol, polyethylene vinyl alcohol, Syndiotactic polystyrene, a polycarbonate, norbornene resin, The poly methyl pentene, a polyether ketone, polyimide, polyether sulphone, Film ** which consists of resin, such as

polysulfones, polyether ketone imide, a polyamide, a fluororesin, nylon, polymethylmethacrylate, an acrylic, or polyarylates, can be raised. Cycloolefin system resin called especially ARTON (product made from trade name JSR) or Appel (trade name Mitsui Chemicals, Inc. make) is also desirable.

[0078] after being with these resin substrates and forming the aforementioned closure film on these Although the display which was with these resin substrates as it is, and closed the organic electroluminescence display device etc. to the well-closed container may be constituted first, after the closure anyway in the aforementioned case Even if there is little resin substrate which constitutes this well-closed container with which the closure film is not formed, to a cutting plane again in the case of the latter The film which contains said metallic oxide or nitride with low permeability of water afterwards is formed in the substrate of the resin substrate side used as a display, or a rear face, its cutting plane, etc. by the plasma treatment method said atmospheric pressure thru/or near the atmospheric pressure. It is desirable that it is with the equipment which can perform film formation (surface treatment) easily by making into the discharge plasma the mixed gas which mixed reactant gas and inert gas by discharge under atmospheric pressure mentioned especially later, and spraying the part which is going to carry out film formation by making this into a plasma style.

[0079] Also although it is called a resin substrate cross section or a resin base material front face, it is necessary to form the film containing a metallic oxide or a nitride with a certain amount of thickness, in order to reduce the permeability of water, and to carry out 1 stratification of the 100nm or more of said ingredient film which has thickness 200nm or more (preferably 1000nm or less) still more preferably at least preferably. Since it has especially as a resin substrate and the resin film which is has the thickness of 50 micrometers - 500 micrometers, the area of the cross section (cutting plane) of this substrate is large compared with the thickness (100nm - 1000nm) of the film obtained by the plasma electrodischarge treatment of this invention.

[0080] Moreover, in this invention, although not chosen especially about the carbon content in the film containing said metallic oxide or nitride, in order to give flexibility, it is desirable to consider as the metallic oxide or nitride film in the range whose high carbon content of flexibility is 0.2 - 5%.

[0081] On the other hand, the front face of the closure film is desirable from a viewpoint that that it is the comparatively hard film raises damage resistance, and, as for the carbon content of the outermost surface, it is desirable that it is 0.2% or less. Therefore, it is desirable to carry out a laminating to the front face of the metallic oxide in the range whose carbon content is 0.2 - 5%, or the nitride film combining the harder film with low carbon content. While the surface film also stops being divided easily due to the stress relaxation of the soft film with the thickness large while a blemish, a crack, etc. stop being able to go into a front face easily due

to having the film with a high degree of hardness formed adjacently, transparency of a steam can be suppressed and it is desirable. When not much thick as thickness of the film formed in a front face, since flexibility is low and a crack tends to enter, the film itself has desirable thickness 70nm or less. Moreover, if at least 5nm or more cannot be found, there is little effectiveness.

[0082] When drawing 4 forms the film on the description 101 which is an example of plasma film production equipment which performs discharge plasma treatment used by this invention, and cannot be laid in inter-electrode, for example, a thick base material, it is for injecting on a base material, using as the style of the plasma the reactant gas beforehand made into the plasma state, and forming a thin film.

[0083] In the plasma film production equipment 100 of drawing 4, 35a of a dielectric and 35b is [a metal base material and 105] power sources. To the discharge space of the shape of a slit of two electrodes (one electrode is grounded by the ground) which covered dielectric 35a to metal base material 35b Introduce the mixed gas which consists of inert gas and reactant gas from the upper part, and it is made to discharge by impressing high-frequency voltage according to a power source 105 in discharge space. Reactant gas is made into the plasma state and the film of the reactant gas origin is formed in base material 101 front face by injecting the plasma style which consists of reactant gas of this plasma state on a base material 101.

[0084] It is desirable to supply to some extent big power to it with high-frequency voltage, in order to obtain a high plasma consistency in inter-electrode [said]. It is desirable to impress the electrical potential difference of a 100kHz or more a RF 150MHz or less, and if it is 200kHz or more, specifically, it is much more desirable. Moreover, it is desirable that it is two or less two or more 1 W/cm² 50 W/cm², and if the lower limits of the power supplied to inter-electrode are two or more 2 W/cm², they are much more desirable.

[0085] In addition, the impression area (cm²) of the electrical potential difference in an electrode is the area of the range where discharge takes place.

[0086] Moreover, since a film production rate becomes large, it is desirable [even if the high-frequency voltage impressed to inter-electrode is an intermittent pulse wave, it may be the continuous sine wave, but] that it is a sine wave.

[0087] As such an electrode, it is desirable to cover a dielectric on a metal base material as mentioned above. It is covering a dielectric to one of electrodes, and covering a dielectric to both preferably. As a dielectric, it is desirable that a non-dielectric constant is the inorganic substance of 6-45.

[0088] As a distance of the solid dielectrics at the time of installing a solid dielectric in the dielectric at the time of installing a dielectric in one side of an electrode, and the minimum distance of an electrode and the both sides of the above-mentioned electrode, 0.5mm - 20mm

is 1mm**0.5mm desirable especially preferably from a viewpoint which performs discharge uniform in any case. This inter-electrode distance is determined in consideration of the thickness of the dielectric of the perimeter of an electrode, and the magnitude of applied voltage.

[0089] Moreover, the thickness and the inter-electrode gap of a dielectric can be kept constant by carrying out polish finishing of the dielectric front face further, and setting surface roughness R_{max} (JIS B0601) of an electrode to 10 micrometers or less, and a discharge condition can be stabilized. furthermore, the distortion and the crack by the heat shrink difference or residual stress of a dielectric -- losing -- and -- non -- endurance can be greatly raised by covering a porous highly precise inorganic dielectric.

[0090] Moreover, in the electrode manufacture by dielectric covering to a metal base material, since it is required to carry out polish finishing of the dielectric or to make the difference of the thermal expansion between the metal base material of an electrode and a dielectric as small as possible as mentioned above, it is desirable to consider as the layer which can absorb stress, to control the amount of bubble mixing on a base material front face, and to line an inorganic ingredient on it. It is good that it is glass obtained by the scorification known for porcelain enamel etc. especially as the quality of the material, it is making into 20 to 30 volume % the amount of bubble mixing of the lowest layer which touches a conductive metal base material further, and making the following layer or subsequent ones below into 5 volume %, and precise and good electrodes which are not generated, such as a crack, are made.

[0091] Moreover, performing thermal spraying of the ceramics precisely to less than [voidage 10vol%], and performing sealing with the ingredient of the minerals further hardened by the sol gel reaction as an option which covers a dielectric to the base material of an electrode, is raised. If heat curing and UV hardening are good, dilute sealing liquid further and repeat coating and hardening several times by serial, mineralization will improve for promotion of a sol gel reaction further, and a precise electrode without degradation will be made into it here.

[0092] The electrode consists of combination which covered ceramic coating processing dielectric 35a which carried out sealing of the ceramics after thermal spraying using the inorganic material to conductive base material 35b, such as a metal. As ceramic material used for thermal spraying, although an alumina, silicon nitride, etc. are used preferably, since it is easy to process an alumina also in this, it is used still more preferably.

[0093] Or you may constitute from combination which covered lining processing dielectric 35a which prepared the inorganic material in conductive base material 35b, such as a metal, by lining. As a liner, although silicate system glass, borate system glass, phosphate system glass, germane acid chloride system glass, tellurite glass, aluminate system glass, and vanadate glass are used preferably, since it is easy to process borate system glass also in this, it is used still more preferably.

[0094] As conductive base material 35b, such as a metal, although metals, such as silver, platinum, stainless steel, aluminum, and iron, etc. are mentioned, the viewpoint of processing to stainless steel is desirable.

[0095] Moreover, in addition in the gestalt of this operation, the electrode may have the cooling means by cooling water (un-illustrating).

[0096] moreover, the temperature of the base material which is going to carry out surface treatment (film formation) in order to control the bad influence by the elevated temperature at the time of discharge -- ordinary temperature (15 degrees C - 25 degrees C) - less than 200 degrees C cools with an electrode refrigeration unit (un-illustrating) if needed so that it may be stopped within ordinary temperature - 100 degrees C still more preferably.

[0097] As a power source of the plasma film production equipment used for formation of the film of this inventions, such as the power source 105 of drawing 4 , although there is especially no limitation, it can use the Heiden lab impulse RF generator (it is 100kHz of use at continuous mode), the RF generator (200kHz) made from pearl industry, the RF generator (800kHz) made from pearl industry, the JEOL RF generator (13.56MHz), the RF generator (150MHz) made from pearl industry, etc.

[0098] The closure film containing the metallic oxide or nitride concerning this invention can be formed using such plasma film production equipment.

[0099] Subsequently, the suitable example which closes the organic electroluminescence display device concerning this invention in the well-closed container which consists of a resin substrate and a sealing agent is explained below.

[0100] Drawing 5 is the sectional view and plan showing an example of the organic electroluminescence display which sealed the organic electroluminescence display device by the resin substrate and the sealant. This organic electroluminescence display device consists of a transparent substrate 1 and a substrate 4 which counters, and a sealant 2 which is arranged so that the perimeter of an organic electroluminescence display device may be surrounded further, pastes up these substrates, and intercepts an organic electroluminescence display device from the open air, and constitutes the well-closed container for intercepting EL display device layered product from the open air. As the transparent substrate 1 and a substrate 4, it is the sheet plastic which consists of resin, such as polyester, polyacrylate, a polycarbonate, polysulfone, and a polyether ketone, and the aforementioned closure film is not painted especially. It is large about the substrate area which formed the organic electroluminescence layer by a diagram, and is formed on this substrate in the form where patterns, such as lead wire for taking a flow with the electrode of an organic electroluminescence display device and the exterior by which the closure was carried out to the interior, come out outside from this well-closed container.

[0101] If the configuration of drawing 5 is described briefly, the organic electroluminescence

display device 3 formed on the substrate 1 First, 1 micrometer or less, the thin film which consists of desired electrode material, for example, matter for anode plates, on a substrate 1 so that it may become the thickness of the range of 10nm - 200nm preferably An anode plate (anode) forms by approaches, such as vacuum evaporatio~~no~~ and sputtering. Although not illustrated on an anode plate here, furthermore, a hole injection layer, a luminous layer, The thin film which consists of ingredients, such as an electronic injection layer, is formed, and it has further composition which carried out the laminating of the thin films, such as cathode (cathode), by approaches, such as vacuum evaporatio~~no~~ and sputtering, on these (not shown [in detail] in drawing 5). In order to make luminescence penetrate, either an anode plate or cathode should just have transparence or translucent composition.

[0102] In the top face of the organic electroluminescence display device 3, and drawing, resin substrates, such as a polyethylene terephthalate film, put on a cathode side too as a substrate 4. Sealing It is carried out by the thing by which it was prepared in the periphery of a substrate by the applying method, the replica method, etc. so that the perimeter of the organic electroluminescence display device 3 of the inferior surface of tongue (field which faces another substrate 1) of the opposite substrate 4 might be surrounded and for which a substrate 4 and the transparence substrate 1 of each other are mostly stuck through the frame-like sealant 2. What has a small area of a substrate 4 is chosen from the substrate 1 with said lead wire etc. for connection with the exterior. The sealant 2 consists of heat-curing mold epoxy system resin, ultraviolet curing mold epoxy system resin, or room-temperature-setting mold epoxy system resin that a reaction starts by microencapsulating and pressurizing a reaction initiator. In this case, opening for air recess etc. is prepared in the predetermined part of a sealant 2 (drawing abbreviation), and the closure is made perfect. The closure of the opening for air recess is carried out into vacuum devices by either of the above-mentioned hardening mold epoxy system resin, or ultraviolet curing mold resin into a reduced pressure ambient atmosphere (1.33x10 to 2 or less MPas of degree of vacuums are desirable), nitrogen gas, or an inert gas ambient atmosphere.

[0103] The epoxy system resin in this case uses the bisphenol A form, a bisphenol F form, the bisphenol A D form, a bisphenol S form, a xylenol form, a phenol novolak form, a cresol novolak form, a polyfunctional form, a tetra-FENI roll methane form, a polyethylene-glycol form, a polypropylene-glycol form, a hexandiol form, a trimethylol propane form, a propylene oxide bisphenol A form, hydrogenation bisphenol A forms, or such mixture as base resin. When forming a sealant 2 with a replica method, what was film-ized is desirable.

[0104] About this opposite substrate 4, you may form with glass, resin, a ceramic, a metal, metallic compounds, or these complex. JIS In the trial based on Z-0208, it is desirable that it is desirable for moisture vapor transmission to be below 1 g/m², 1atm, and 24hr (25 degrees C) in 1 micrometers or more, may choose from these base materials, and the thickness uses the

existing flexible resin base material.

[0105] In these organic electroluminescence displays, in order to form the film which contains an aforementioned efficient metallic oxide or an efficient aforementioned nitride in the cutting plane of a substrate, if the mixed gas (plasma wind) which is with the equipment expressed with said drawing 4 , and contains the reactant gas of said plasma state in a cutting plane is not injected, it does not change. In order to perform this continuously, as shown in (a) of drawing 5 , it is desirable to inject the mixed gas plasma-ized using the plasma film production equipment 100 shown in drawing 4 from the upper part to a substrate side. For example, it is with the plasma generator which has larger electrode width of face (width of face in the depth direction of drawing) than the width of face of the organic electroluminescence display which is going to form the film containing a metallic oxide or a nitride. By what an electrode or the organic electroluminescence indicating equipment which it is going to process is relatively moved for to plasma film production equipment (for example, organic electroluminescence equipment is moved in the direction of an arrow head with conveyance means, such as a belt) The injected plasma can perform surface treatment (film formation) to a substrate front face and the cutting plane of the migration direction at coincidence. Moreover, if required, rotation of the arrangement of a up to [the belt of the indicating equipment which it is going to process further] will be carried out 90 degrees (or if , it is made fine with 45 degrees and carries out). obtaining also in the location which turned to the travelling direction the cross section which was the side-face side of a belt at the first time, conveying once, and carrying out film formation processing further -- each substrate cross section -- moreover, the film which contains a metallic oxide or a nitride in coincidence can be formed also in a substrate front face. The organic electroluminescence display which carried out film formation to (b) of drawing 5 at the substrate front face and the cutting plane was shown.

[0106] Moreover, although these organic electroluminescence displays are not illustrated, they have structure which can take out a part of formed transparent electrode and aluminum cathode as a terminal on the outside of a sealant. When it is the configuration with which this terminal will be covered by performing film formation to this substrate cross section and the field of others of a substrate It sets on the substrate 1 as shown in drawing 5 (a) and (b), and is the outside (therefore) of a sealant. About a terminal, lead wire, etc. which were pulled out by the outside of the formed well-closed container the lead wire or the terminal area which uses a mask, forms a resist and takes connection with the exterior after closure film formation -- plasma etching -- or It is necessary to expose a part for lead wire or a terminal area except for the film containing a metallic oxide or a nitride by etching with conventional methods, such as RIE.

[0107] Moreover, as a resist which suited these purposes, there is a photopolymer of a negative mold or a positive type, for example. Besides pile up a mask, irradiate a radiation, a

structural change required for a resist ingredient is made to cause, and the same resist pattern as a photo mask is made to form. After forming a resist pattern, in order to take and remove the film containing metallic oxides, such as oxidation silicon or a nitride, by etching, plasma etching, reactive ion etching (RIE), etc. using halogenated hydrocarbon etc. are used.

[0108] Moreover, since it is not necessary to expose the pattern of a substrate front face, lead wire, or a terminal especially when lead wire is completely pulled out in the form of an outgoing line from the substrate, the closure film can be made to form in a substrate cutting plane or a substrate front face as it is.

[0109] After performing plasma treatment on the front face of the formed substrates 1, such as one field of a substrate, a cutting plane of the four way type of both substrates, and lead wire, like the above, as shown in (c) of drawing 5, the film which contains a metallic oxide or a nitride completely all over each field of a display is again formed in the opposite side of a substrate by performing said plasma treatment. Subsequently, plasma etching can remove the closure film which has covered lead wire, the lead wire on a substrate 1 or the conductive pattern of a terminal can be exposed, and the organic electroluminescence display which closed the organic electroluminescence display device inside the well-closed container can be obtained.

[0110] An example of the equipment arranged at the include angle θ and θ' , two to a perpendicular direction to the substrate side of the organic electroluminescence display which is going to process plasma film production equipment 100 to drawing 6, respectively is shown. By using such equipment, how to carry out plasma treatment to the cutting plane of this substrate efficiently further is shown. The include angle of θ of 5 - 60 degrees is desirable. According to this approach, compared with the aforementioned approach, the film containing the metallic oxide or nitride by plasma treatment can be formed more in each field at homogeneity.

[0111] Moreover, an example of equipment which performs film formation by the plasma in the substrate cross section of an organic electroluminescence display efficiently is shown in drawing 7. What is necessary is to form the film containing a metallic oxide or a nitride only in a substrate cross section, since the processing to both the substrates side can be omitted when the compound resin substrate which has the film containing a metallic oxide or a nitride as shown in drawing 2 is used for both substrates 1 and 4. In this case, although the plan which saw (a) and this of drawing 7 from the bottom is shown in (b) On both sides of a belt, two plasma film production equipments 100 are arranged so that the gap (a plasma style is injected) of each two electrode plates may become a belt and parallel. An organic electroluminescence display device can be confined by moving a belt so that a plasma style may be exactly injected by the cutting plane of a substrate along the gap (a plasma style is injected) of two electrode plates of this equipment, conveying a display, and performing film

formation to both cutting planes (in direction shown by the arrow head C).

[0112] moreover, in forming in the cross section of the well-closed container which formed the film containing a metallic oxide or a nitride using the resin substrate An organic electroluminescence display device is sealed using the substrate from which the cutting plane of a resin substrate was beforehand cut so that a taper might be formed (5 - 60 degrees is desirable as θ). If an organic electroluminescence display is formed (drawing 8), as shown in drawing 5 , in case the plasma is injected from the upper part, film formation can be efficiently performed to the cutting plane of a substrate. Of course, two plasma film production equipments may be used like drawing 6 .

[0113] The film containing the metallic oxide or nitride concerning this invention It is required to have a certain amount of [in order to make permeability of moisture small] thickness. As mentioned above With thickness smaller than the film of the metallic oxide which has the thickness of 100nm or more in order to reduce transparency of a steam, or a nitride, and this namely, the film which does not exceed 70nm -- it is -- a pickpocket -- it is desirable to form the film containing comparatively hard namely, the low metallic oxide or low nitride of carbon content strong against a blemish etc. as the outermost superficial layer on it. About the film of the metallic oxide which has the thickness of 100nm or more, or a nitride, it is desirable that it is the film containing the metallic oxide or nitride in the film strong against bending etc. which has flexibility to some extent, i.e., the range whose carbon content is 0.2 - 5%. The penetrable low closure film of the moisture which suppresses generating of film peeling or a crack and is [blemish] hard to attach to a front face by that cause is obtained.

[0114] Therefore, as for formation of the film containing the low penetrable metallic oxide or penetrable low nitride of water formed of the above-mentioned plasma treatment, it is desirable to change formation conditions, respectively and to be carried out in at least two steps.

[0115] Moreover, these two sorts of layers may be arranged by turns that these film does not necessarily need to be one layer at a time, and should just be film with which a surface layer contains the low metallic oxide or low nitride of carbon content comparatively firmly.

[0116] Therefore, in view of another viewpoint, this invention is the resin substrate which suppressed the permeability of the water which consists of a layered product of the complex film which used the resin film as the base material, and can be suitably used as a substrate for an organic electroluminescence indicating equipment or various kinds of electron devices.

[0117] That is, one mode of this invention is the closure film of the moisture characterized by having contained the metallic oxide or the nitride, having contained the film and metallic oxide, or nitride with which carbon content is 0.2% or less, and thickness does not exceed 70nm, and carrying out the laminating of the much more film whose thickness is 100nm or more at least.

[0118] By the closure method using the film containing a metallic oxide with the low permeability of these moisture concerning this invention, since the moisture of the steam which

penetrates a resin base material and permeates from the moisture and the exterior in a resin base material can be intercepted maintaining the flexibility which is the description of a resin base material, the building envelope by which the closure was carried out can be maintained at low humidity, and the life as an organic electroluminescence display device can be raised very much.

[0119] Subsequently, the organic electroluminescence display device by which the closure is carried out with these closure film in connection with this invention is explained.

[0120] In this invention, an organic electroluminescence display device (it is written also as an organic electroluminescence display device) takes the structure which pinches a luminous layer between the electrodes of the pair of an anode plate and cathode. The luminous layer as used in this specification points out the thing of the layer which emits light when a current is passed to the electrode which consists of cathode and an anode plate in the sense of a wide sense. The thing of the layer containing the organic compound which emits light when a current is specifically passed to the electrode which consists of cathode and an anode plate is pointed out. The organic electroluminescence display device concerning this invention may have the hole injection layer, the electronic injection layer, electron hole transportation layer, and electron transport layer other than a luminous layer if needed, and takes the structure **** (ed) in cathode and an anode plate. Moreover, you may have the protective layer.

[0121] Specifically, there is structure of (i) anode plate / luminous layer / cathode (ii) anode plate / hole injection layer / luminous layer / cathode (iii) anode plate / luminous layer / electronic injection layer / cathode (iv) anode plate / hole injection layer / luminous layer / electronic injection layer / (Cathode v) anode plate / hole injection layer / electron hole transportation layer / luminous layer / electron transport layer / electronic injection layer / cathode.

[0122] Furthermore, cathode buffer layers (for example, lithium fluoride etc.) may be inserted between an electronic injection layer and cathode. Moreover, anode plate buffer layers (for example, copper phthalocyanine etc.) may be inserted between an anode plate and a hole injection layer.

[0123] The above-mentioned luminous layer may prepare a hole injection layer, an electronic injection layer, an electron hole transportation layer, an electron transport layer, etc. in the luminous layer itself. Namely, an electron hole can be poured into a luminous layer with an anode plate or a hole injection layer at the time of (1) electric-field impression. And the impregnation function in which an electron can be poured in from cathode or an electronic injection layer, (2) The transportation function to which the poured-in charge (an electron and electron hole) is moved by the force of electric field, You may have at least one or more functions. (3) -- the luminescence function and ** which provide the interior of a luminous layer with the place of the recombination of an electron and an electron hole, and tie this to

luminescence -- in this case It will become unnecessary to prepare at least one or more of a hole injection layer, an electronic injection layer, an electron hole transportation layer, and the electron transport layers apart from a luminous layer. Moreover, the function as a luminous layer may be made to give by making the compound which emits light to a hole injection layer, an electronic injection layer, an electron hole transportation layer, an electron transport layer, etc. contain. In addition, although size may be in the transportation function in which an electron hole is poured in, easy and an electron are poured in, and a luminous layer may have a difference in easy, and it is expressed with the mobility of an electron hole and an electron, what has the function to which one of charges are moved at least is desirable.

[0124] About the class of luminescent material used for this luminous layer, there is especially no limit and a thing conventionally well-known as a luminescent material in an organic electroluminescence display device can be used. Such a luminescent material is mainly an organic compound, and the compound of a publication is mentioned [26-page] by the desired color tone for example, from Macromol.Symp. 125-volume 17 pages.

[0125] Luminescent material may have the hole-injection function and electron injection function other than the luminescence engine performance, and most of hole-injection ingredients or electron injection ingredients can use it also as a luminescent material.

[0126] Polymeric materials like p-polyphenylene vinylene or the poly fluorene are sufficient as luminescent material, and it may use the polymeric materials which introduced said luminescent material into the macromolecule chain further, or used said luminescent material as the principal chain of a macromolecule.

[0127] Moreover, a dopant (guest substance) may be used together to a luminous layer, and the thing of arbitration can be chosen and used for it out of the well-known thing used as a dopant of an organic electroluminescence display device.

[0128] As an example of a dopant, Quinacridone, DCM, a coumarin derivative, a rhodamine, rubrene, deca cyclene, a pyrazoline derivative, a squarylium derivative, an europium complex, etc. are mentioned as the example of representation, for example. Moreover, a platinum complex like an iridium complex, osmiums (for example, for example, thing [which is mentioned in a JP,2001-247859,A specification] or tris (2-phenyl pyridine) iridium expressed with ceremony which is held on 16-18 pages of WO No. 0070655 specifications etc.) complex or 2, 3, 7, 8, 12, 13 and 17, 18-OKUTA ethyl-21H, and 23H-porphyrin platinum complex is also mentioned as a dopant.

[0129] for forming a luminous layer using the above-mentioned ingredient -- for example, vacuum deposition, a spin coat method, the cast method, and LB -- although there is the approach of forming by thin-film-izing by well-known approaches, such as law, it is desirable that it is especially the molecule deposition film. Here, molecule deposition film is the thin film which deposition was carried out and was formed from the gaseous-phase condition of the

above-mentioned compound, and film solidified and formed from the melting condition or liquid phase condition of this compound. usually, this molecule deposition film -- LB -- it is distinguishable with the thin film (molecule built up film) formed of law, and the difference of condensation structure and higher order structure and the functional difference resulting from it.

[0130] Moreover, after this luminous layer melts the above-mentioned luminescent material to a solvent and considers as a solution with binding material, such as resin, as indicated by JP,57-51781,A, it can thin-film-ize this with a spin coat method etc., and can form it. Thus, although there is especially no limit about the thickness of the formed luminous layer and it can choose suitably according to a situation, the hole-injection ingredient which is an ingredient of the hole injection layer which is usually the range of 5nm - 5 micrometers may have impregnation of an electron hole, or electronic obstruction nature, and may be any of the organic substance and an inorganic substance. as this hole-injection ingredient -- for example, a triazole derivative, an oxadiazole derivative, an imidazole derivative, the poly aryl alkane derivative, a pyrazoline derivative, a pyrazolone derivative, a phenylenediamine derivative, an arylamine derivative, an amino permutation chalcone derivative, an oxazole derivative, a styryl anthracene derivative, and full -- me -- non, a derivative, a hydrazone derivative, a stilbene derivative, a silazane derivative, an aniline system copolymer and conductive polymer oligomer, especially thiophene oligomer, etc. are mentioned. As a hole-injection ingredient, although the above-mentioned thing can be used, it is desirable to use a porphyrin compound, an aromatic series tertiary-amine compound and a styryl amine compound, especially an aromatic series tertiary-amine compound.

[0131] As an example of representation of the above-mentioned aromatic series tertiary-amine compound and a styryl amine compound N, N, N', and N'-tetra-phenyl -4, 4'-diamino phenyl;N, N'-diphenyl-N, N'-bis(3-methylphenyl)-[1 and 1'-biphenyl]-4, and 4'-diamine (TPD); 2 and 2-bis (4-G p-tolylamino phenyl) propane; 1 and 1-screw Cyclohexane; The N, N, N', and N'-tetra--p-tolyl -4, 4'-diamino biphenyl;1, a 1-bis(4-G p-tolylamino phenyl)-4-phenylcyclohexane; screw (4-G p-tolylamino phenyl) Phenylmethane; (4-dimethylamino-2-methylphenyl) A screw Phenylmethane;N, N'-diphenyl-N, and N'-JI (4-methoxyphenyl) -4, a 4'-diamino biphenyl; An N, N, N', and N'-tetra-phenyl -4, 4'-diamino diphenyl ether;4, and 4'-screw (4-G p-tolylamino phenyl) Biphenyl; N, N, and N-Tori (Diphenylamino) Amine; 4- (p-tolyl) (G p-tolylamino)-4'-[4- (G p-tolylamino) styryl] stilbene; A 4-N, N-diphenylamino-(2-diphenyl vinyl) benzene;3-methoxy-4'-N, and N-diphenylamino still benzene;N-phenyl carbazole, Furthermore, the thing which has in intramolecular two fused aromatic rings indicated by U.S. Pat. No. 5,061,569, For example, a 4 and 4'-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenylamino] biphenyl (NPD), 4 and 4' by which the triphenylamine unit indicated by JP,4-308688,A was connected with 3 starburst molds -- 4" (MTDATA) of - tris [N-(3-methylphenyl)-N-phenylamino] triphenylamines etc. is mentioned.

[0132] Moreover, p mold-Si, p mold - Inorganic compounds, such as SiC, can also be used as a hole-injection ingredient. this hole injection layer -- the above-mentioned hole-injection ingredient -- for example, a vacuum deposition method, a spin coat method, the cast method, and LB -- it can form by thin-film-izing by well-known approaches, such as law. Although there is especially no limit about the thickness of a hole injection layer, it is usually 5nm - about 5 micrometers. This hole injection layer may be 1 layer structure which consists of a kind of the above-mentioned ingredient, or two sorts or more, and may be a laminated structure which consists of two or more layers of the same presentation or a different-species presentation.

[0133] As the ingredient, the thing of arbitration can be chosen and used for an electronic injection layer out of a conventionally well-known compound that what is necessary is just to have the function to transmit the electron poured in from cathode to a luminous layer. As an example of the ingredient (henceforth an electron injection ingredient) used for this electronic injection layer, heterocycle tetracarboxylic acid anhydrides, such as a nitration fluorene derivative, a diphenyl quinone derivative, a thiopyran dioxide derivative, and naphthalene perylene, a carbodiimide, a deflection ORENIRIDEN methane derivative, anthra quinodimethan and an anthrone derivative, an oxadiazole derivative, etc. are mentioned. Moreover, although a series of electron transport nature compounds indicated by JP,59-194393,A were indicated in this official report as an ingredient which forms a luminous layer, examination of this invention persons showed that it could use as an electron injection ingredient. Furthermore, in the above-mentioned oxadiazole derivative, the thiadiazole derivative which permuted the oxygen atom of an oxadiazole ring by the sulfur atom, and the quinoxaline derivative which has the quinoxaline ring known as an electron withdrawing group can also be used as an electron injection ingredient. Moreover, the metal complex (Alq), for example, tris (eight quinolinol) aluminum, of an eight-quinolinol derivative, Tris (5, 7-dichloro-eight quinolinol) aluminum, tris (5, 7-dibromo-eight quinolinol) aluminum, Tris (2-methyl-eight quinolinol) aluminum, tris (5-methyl-eight quinolinol) aluminum, Metal complexes with which the central metal of these metal complexes replaced In, Mg, Cu, calcium, Sn, Ga, or Pb, such as bis(eight quinolinol) zinc (Znq), can also be used as an electron injection ingredient. In addition, that by which a metal free-lancer, metal phthalocyanines, or those ends are permuted with the alkyl group, the sulfonic group, etc. can also be preferably used as an electron injection ingredient. Moreover, the JISUCHIRIRU pyrazine derivative illustrated as an ingredient of a luminous layer can also be used as an electron injection ingredient, and they are n mold-Si and n mold as well as a hole injection layer. - Inorganic semi-conductors, such as SiC, can also be used as an electron injection ingredient.

[0134] this electronic injection layer -- the above-mentioned compound -- for example, a vacuum deposition method, a spin coat method, the cast method, and LB -- a film can be produced by the thin film-ized method law etc. is well-known, and it can form. Although

especially a limit does not have the thickness as an electronic injection layer, it is usually chosen in 5nm - 5 micrometers. This electronic injection layer may be 1 layer structure which consists of these electron injection ingredient kinds or two sorts or more, or may be a laminated structure which consists of two or more layers of the same presentation or a different-species presentation.

[0135] Furthermore, a buffer layer (electrode volume phase) may be made to exist between an anode plate, a luminous layer, or a hole injection layer and between cathode, a luminous layer, or an electronic injection layer.

[0136] A buffer layer is a layer prepared between an electrode and an organic layer for a driver voltage fall or the improvement in luminous efficiency, it is indicated by piece [2nd] chapter "an electrode material" (123rd page - the 166th page) "an organic EL device and its industrialization front line (November 30, 1998 N tea S company issue)" 2 at the detail, and there are an anode plate buffer layer and a cathode buffer layer.

[0137] As for an anode plate buffer layer, the giant-molecule buffer layer using conductive polymers with which the detail is indicated and is represented by the phthalocyanine buffer layer represented as an example at a copper phthalocyanine and the vanadium oxide, such as an oxide buffer layer, an amorphous carbon buffer layer, the poly aniline (EMERARU DIN), and the poly thiophene, etc. is mentioned to JP,9-45479,A, 9-260062, 8-288069, etc.

[0138] As for a cathode buffer layer, the oxide buffer layer with which the detail is represented by the metal buffer layer which is indicated and is specifically represented to strontium, aluminum, etc., the alkali-metal-compound buffer layer represented by lithium fluoride, the alkaline earth metal compound buffer layer represented by magnesium fluoride, and the aluminum oxide is mentioned to JP,6-325871,A, 9-17574, 10-74586, etc.

[0139] As for the above-mentioned buffer layer, it is desirable that it is the very thin film, and although based also on a material, the thickness has the desirable range of 0.1-100nm.

[0140] You may have stratum functionale, such as an electron hole inhibition (hole block) layer which may carry out the laminating of the layer which furthermore has the other functions other than the above-mentioned basic configuration layer if needed, for example, is indicated by the 237th page of JP,11-204258,A, 11-204359, and "the organic EL device and its industrialization front line (November 30, 1998 N tea S company issue)" etc.

[0141] At least one sort of the compound of this invention may exist in any one layer, and a buffer layer may function as a luminous layer, even if there are few cathode buffer layers or anode plate buffer layers.

[0142] That to which the anode plate in an organic electroluminescence display device uses the large (4eV or more) metal, the alloy, the electrical conductivity compounds, and such mixture of a work function as electrode material is used preferably. As an example of such electrode material, conductive transparent materials, such as metals, such as Au, CuI,

indiumtin oxide (ITO), and SnO_2 , ZnO , are mentioned.

[0143] The above-mentioned anode plate may form a pattern through the mask of a desired configuration at the time of vacuum evaporation and sputtering of (100-micrometer or more extent) and the above-mentioned electrode material, when a thin film may be made to form such electrode material by approaches, such as vacuum evaporation and sputtering, and the pattern of a desired configuration may be formed by the photolithography method or it seldom needs pattern precision. When taking out luminescence from this anode plate, it is desirable to make permeability larger than 10%, and below hundreds of ohms / \square of the sheet resistance as an anode plate are desirable. Although thickness is furthermore based also on an ingredient, 10nm - 1 micrometer is usually preferably chosen in 10nm - 200nm.

[0144] What uses the small (4eV or less) metal (an electron injectional metal is called), the alloy, the electrical conductivity compounds, and such mixture of a work function as electrode material as cathode of an organic electroluminescence display device is used. As an example of such electrode material, a sodium and sodium-potassium alloy, magnesium, a lithium, magnesium / copper mixture, magnesium / silver mixture, magnesium / aluminum mixture, magnesium / indium mixture, aluminum / aluminum oxide (aluminum 2O_3) mixture, an indium, a lithium / aluminum mixture, a rare earth metal, etc. are mentioned. In these, the mixture of the point of endurance over electron injection nature, oxidation, etc. to an electron injectional metal and the second metal which is a metal with it, for example, magnesium / silver mixture, magnesium / aluminum mixture, magnesium / indium mixture, aluminum / aluminum oxide (aluminum 2O_3) mixture, a lithium / aluminum mixture, etc. are suitable. [the large value of a work function and] [more stable than this] The above-mentioned cathode can produce such electrode material by making a thin film form by approaches, such as vacuum evaporation and sputtering. Moreover, below hundreds of ohms / \square of the sheet resistance as cathode are desirable, and 10nm - 1 micrometer of thickness is usually preferably chosen in 50-200nm. In addition, in order to make luminescence penetrate, if either the anode plate of an organic electroluminescence display device or cathode is transparent or translucent, it improves [luminous efficiency] and is convenient.

[0145] Resin substrates, such as a resin film, are used for below, and an example with the suitable organic electroluminescence display device which consists of the anode plate / hole injection layer / luminous layer / an electronic injection layer / cathode concerning this invention closed in a well-closed container is explained.

[0146] Drawing 9 is the sectional view showing an example of the organic electroluminescence display of this invention with which the organic electroluminescence display device 3 was formed on the substrate 1. A substrate 1 may be a substrate concerning this invention which showed two or more film which contains a metallic oxide or a nitride on this base material to drawing 1 which it has as closure film also with the sheet base material which consists of resin,

such as the aforementioned polyester, polyacrylate, a polycarbonate, polysulfone, and a polyether ketone.

[0147] First, on this substrate 1, two or more anode plates (anode) 301 are mutually parallel, and are prepared. 1 micrometer or less of thin films which consist of desired electrode material, for example, matter for anode plates, is made to form by approaches, such as vacuum evaporation and sputtering, so that it may become the thickness of the range of 10nm - 200nm preferably, and an anode plate (anode) 301 is produced. As an anode plate in an organic electroluminescence display device, conductive transparent materials, such as metals, such as Au, CuI, indiumtin oxide (ITO), indium zinc oxide (IZO), and SnO₂, ZnO, are used as the large (4eV or more) metal of a work function, an alloy, electrical conductivity compounds and such mixture, and an example.

[0148] Next, the organic electroluminescence layer 302 is formed on this. That is, although not illustrated here, the organic electroluminescence layer thin film which consists of said each ingredient, such as a hole injection layer, a luminous layer, and an electronic injection layer, is made to form.

[0149] Subsequently, on the above-mentioned organic electroluminescence layer 302, it produces by making a thin film form the cathode (cathode) 303 chosen from the above matter by approaches, such as vacuum evaporation and sputtering. In addition, in order to make luminescence penetrate like the above-mentioned, if either the anode plate of an organic electroluminescence display device or cathode is transparent or translucent, it improves and is convenient [luminous efficiency].

[0150] As the production approach of each class of the organic electroluminescence layer 302, although there are a spin coat method, the cast method, vacuum deposition, etc. like the above, the point of the homogeneous film being easy to be obtained and being hard to generate a pinhole to a vacuum deposition method is desirable. When adopting a vacuum deposition method as thin film-ization, although it changes with crystal structures, meeting structures, etc. which are made into the class of compound to be used, and the purpose of the molecule deposition film, as for the vacuum evaporation condition, it is desirable to choose suitably whenever [boat stoving temperature] generally in 50-450 degrees C, a 10⁻⁶ to ten to 3 Pa degree of vacuum, the evaporation rate of 0.01-50nm/second, the substrate temperature of -50-300 degrees C, and the range of 5nm - 5 micrometers of thickness.

[0151] A desired organic electroluminescence display device is obtained by making the thin film which consists of matter for cathode on it form by approaches, such as vacuum evaporation and sputtering, after formation of these layers, so that 1 micrometer or less may become the thickness of the range of 50-200nm preferably, and preparing cathode.

[0152] Although it is desirable for it to be consistent by one vacuum suction, and to produce from a hole injection layer to cathode as for production of the layered product of this organic

electroluminescence display device 3, it is also possible to make production sequence reverse and to produce it in order of cathode, an electronic injection layer, a luminous layer, a hole injection layer, and an anode plate. Thus, luminescence can be observed, if + is impressed for an anode plate and it impresses about electrical-potential-difference 5-40V for cathode as a polarity of -, in impressing direct current voltage to the obtained organic electroluminescence display device. Moreover, even if it impresses an electrical potential difference with a reverse polarity, luminescence is not produced at all, without a current flowing. Furthermore, in impressing alternating voltage, only when an anode plate changes + and cathode changes into the condition of -, it emits light. In addition, the wave of the alternating current to impress is arbitrary and good.

[0153] Moreover, a protective coat may be prepared in the whole front face of the organic electroluminescence display device 3 including cathode (cathode) 303. For example, the inorganic protective coat consists of what distributed SiO_2 in CeO_2 . Performing formation of the inorganic protective coat 5 with the sputtering method, the ion plating method, vacuum deposition, etc., thickness makes 1-10000Å 500-10000Å preferably. In this case, after it forms cathode (cathode) 303, without returning into atmospheric air, formation of an inorganic protective coat is continuously formed in a vacuum, or can be conveyed by the conveyance system in which conveyance in nitrogen gas or an inert gas ambient atmosphere is possible, and can be again formed into a vacuum.

[0154] The substrate 4 which counters puts on the top face of cathode (cathode) 303, and, thereby, an organic electroluminescence display device is carried out cutoff and the closure from the outside. Of course, a substrate 4 is not cared about, even if the film which contains the low penetrable metallic oxide or penetrable low nitride of moisture beforehand is formed.

[0155] The cutoff and the closure from the outside are performed by the thing by which it was prepared in the periphery of the field which faces the substrate 1 of a substrate 4 by the applying method, the replica method, etc. and for which an opposite substrate and the transperance substrate 1 of each other are mostly stuck through the frame-like sealant 2. The sealant 2 consists of heat-curing mold epoxy system resin, ultraviolet curing mold epoxy system resin, or room-temperature-setting mold epoxy system resin that a reaction starts by microencapsulating and pressurizing a reaction initiator. In this case, opening for air recess etc. is prepared in the predetermined part of a sealant 2 (drawing abbreviation), and the closure is made perfect. The closure of the opening for air recess is carried out into vacuum devices by either of the above-mentioned hardening mold epoxy system resin, or ultraviolet curing mold resin into a reduced pressure ambient atmosphere (1.33×10^{-2} or less MPas of degree of vacuums are desirable), nitrogen gas, or an inert gas ambient atmosphere.

[0156] The epoxy system resin in this case uses the bisphenol A form, a bisphenol F form, the bisphenol A D form, a bisphenol S form, a xyleneol form, a phenol novolak form, a cresol

novolak form, a polyfunctional form, a tetra-FENI roll methane form, a polyethylene-glycol form, a polypropylene-glycol form, a hexandiol form, a trimethylol propane form, a propylene oxide bisphenol A form, hydrogenation bisphenol A forms, or such mixture as base resin. When forming a sealant with a replica method, what was film-ized is desirable.

[0157] About the substrate 4 which counters, you may form with glass, resin, a ceramic, a metal, metallic compounds, or these complex. JIS In the trial based on Z-0208, although it is desirable for the thickness to be [for moisture vapor transmission] below 1 g/m², 1atm, and 24hr (25 degrees C) in 1 micrometers or more and it may choose from these base materials, what has said closure film is desirable, and it is desirable to use the existing flexible resin base material.

[0158] In addition, this sealant needs to have structure which can take out a part of transparent electrode and aluminum cathode as a terminal and a lead wire. Although it has structure which the terminal and the lead wire for taking a flow outside through a sealant from the well-closed container by which the closure was carried out through the sealant are formed, and can take this out from the anode plate (anode) 301 prepared on the substrate, and the cathode 303 which consists of a thin film pattern of the matter for cathode formed on it on both sides of these anode plates and organic electroluminescence layers 302 also in said drawing 9 , the drawing 9 smell is omitted.

[0159] Moreover, in this invention, moisture is absorbed, or the stratification of moisture, the ingredients (for example, barium oxide etc.) which react can be carried out to the above-mentioned substrate, and it can also enclose in a well-closed container.

[0160] In the organic electroluminescence display constituted as mentioned above Since the transparence substrate 1 and the opposite substrate 4 of each other are stuck through the frame-like sealant 2 By forming the container which seals an organic electroluminescence display device completely by these, and forming the film which contains said metallic oxide and nitride in this The organic electroluminescence display device containing an anode plate (anode) 301 and cathode (cathode) 303 grade prepared by the opposite substrate 4 and the sealant 2 on the transparence substrate 1 can be completely closed from the outside. Especially, osmosis of the moisture from the cutting plane of a substrate can also be suppressed, the interior can be maintained in the condition of low humidity, the moisture resistance of an organic electroluminescence display can improve further, and generating of a dark spot and growth can be controlled further.

[0161] In addition, said configuration which encloses the base material and the above-mentioned organic electroluminescence display device of this invention is one mode of this invention, and a configuration including the base material of an organic electroluminescence display device configuration and this invention is not restricted to these.

[0162]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention concretely, thereby, this invention is not limited.

[0163] Each substrate shown in one or less example was produced. the plasma film production equipment 100 shown in drawing 4 in the example shown below when performing plasma electrodischarge treatment -- using -- plasma generating -- the JEOL Co., Ltd. make -- RF generator JRF-10000 were used for the power source. Moreover, it was with what covered the alumina covering processing dielectric which carried out sealing of the ceramics (alumina) after thermal spraying using the inorganic material to this using the electrode base material made from stainless steel, and was used as the electrode. Reactant gas used the gas of the following presentations.

[0164] (Reactant gas for oxidation silicon film formation)

inert gas: -- argon 98.25 volume % reactivity gas 1:hydrogen gas 1.5 volume -- one side of a PET film with a % reactivity gas 2:tetramethoxy silane steamy (it is bubbling with argon gas) 0.25 volume % (substrate A) thickness of 100 micrometers -- said plasma film production equipment -- using -- a power source -- the JEOL Co., Ltd. make -- using RF generator JRF-10000, it is an electrical potential difference with a frequency of 13.56MHz, and the power of 20 W/cm² was supplied, and plasma generating was carried out. The plasma style which made it generate was injected on the film front face, film 11a of oxidation silicon was formed until it became the thickness of 500nm, and Substrate A was obtained.

[0165] ((K) Substrate) said substrate A top -- the aforementioned plasma discharge device 100 -- using -- the JEOL Co., Ltd. make -- using RF generator JRF-10000, it is an electrical potential difference with a frequency of 13.56MHz, and 40W /of power of 2 is supplied cm, plasma generating was carried out, the plasma style which made it generate was injected on the film front face, film 11b of oxidation silicon was further formed by the thickness of 70nm, and Substrate K was obtained.

[0166] The supply voltage of the RF impressed at the time of formation of the outermost superficial layer is changed, and it was made to become a value (0.1%) smaller than the oxidation silicon layer which adjoins carbon content in Substrate K.

[0167] The carbon content of the oxidation silicon film of each above-mentioned substrate was measured using XPS surface analysis equipment, respectively in the phase which formed the film, respectively. Although especially XPS surface analysis equipment is not limited and any models could be used for it, in this example, ESCALAB[by VG SAIEN tee fix company]-200R was used for it. To the X-ray anode, it measured using Mg by output 600W (acceleration voltage of 15kV, 40mA of emission currents). When pure Ag₃d₅ / 2 full width at half maximum prescribed, energy resolution was set up so that it might be set to 1.5-1.7eV. Before measuring, in order to remove the effect by contamination, it is necessary to carry out etching removal of the surface layer equivalent to 10 - 20% of thickness of the thickness of a thin film.

It is desirable to removal of a surface layer to use the ion gun which can use rare gas ion, and helium, Ne, Ar, Xe, Kr, etc. can be used for it as an ion kind. In this measurement, the surface layer was removed using Ar ion etching.

[0168] First, the range of 1100eV was set up at intervals of [of 1.0eV] data incorporation from 0eV of binding energy, and it asked for what kind of element is detected. Next, the narrow scan was performed about the photoelectron peak which sets incorporation spacing of data to 0.2eV, and gives the maximum reinforcement about all the elements except the detected etching ion kind, and the spectrum of each element was planned. The obtained spectrum is COMMON made from VAMAS-SCA-JAPAN, in order to lose the difference between a measuring device or the content calculation result by the difference in a computer. DATA PROCESSING After transmitting on SYSTEM (Ver.2.3 or subsequent ones are desirable), it processed by this program and the value of carbon content was calculated as atomic number concentration (atomic concentration).


[0169] Moreover, before performing quantum processing, it is Count about each element. Carry BURESHON of Scale was performed and smoothing processing of five points was performed. In quantum processing, the peak area reinforcement (cps*eV) which removed the background was used. The approach by Shirley was used for background processing. It can refer to D.A.Shirley, Phys.Rev., B5, and 4709 (1972) about the Shirley method.

[0170] It K Attaches and Substrate A and the result of having performed the following damage resistance trial are shown in Table 1.

measurement>> of <<damage resistance -- the pickpocket after pushing the probe which stuck steel wool on the 1x1cm field, having applied the 250g load in the thin film side of each substrate and making it reciprocate 10 times -- the number containing a blemish was measured.

[0171]

[Table 1]



[0172] It turns out that the substrate with which carbon content formed further the oxidation silicon film with carbon content smaller than this in the outermost surface in the outermost surface compared with the substrate which has only the oxidation silicon film which is 0.2%, and which has the thickness which is 500nm is excellent in damage resistance.

[0173] The organic electroluminescence display 1 as showed the sectional view to (a) of production drawing 10 of an example 2 organic-electroluminescence display was produced. First, it was with the sintered compact which consists of mixture (atomic ratio $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})=0.80$

of In) of indium oxide and a zinc oxide as a sputtering target on the field which has the oxidation silicon film 11a and 11b of Substrate K, and the field of the opposite side, using the substrate K produced in the example 1 as a substrate 1, and the IZO (Indium Zinc Oxide) film which is transference electric conduction film was formed by the DC magnetron sputtering method. That is, the inside of the vacuum devices of a sputtering system was decompressed to 1×10^{-3} or less Pa, and after introducing in vacuum devices until the inside of vacuum devices was set to 1×10 to 1 Pa in the mixed gas of 1000:2.8 by the volume ratio of argon gas and oxygen gas, the IZO film which is transference electric conduction film was formed 250nm in thickness by the DC magnetron method at target applied-voltage 420V and the substrate temperature of 60 degrees C. After performing patterning and considering as an anode plate (anode) 301, the transference support base which prepared this transference electric conduction film was cleaned ultrasonically on this IZO film by i-propyl alcohol, it dried on it with desiccation nitrogen gas, and UV ozone washing was performed on it for 5 minutes.

[0174] On the transference electric conduction film used as this anode plate 301, through the rectangular hole vacancy mask, with the vacuum deposition method, the organic electroluminescence layer 302 was formed because the ratio of an alpha-NPD layer (25nm of thickness) and the evaporation rate of CBP and Ir (ppy) carries out the laminating of the vapor codeposition layer (35nm of thickness) of 100:6, BC layer (10nm of thickness), three layer (40nm of thickness) of Alq(s), and lithium fluoride layers (0.5nm of thickness) one by one (not shown in a detail at drawing 10). Furthermore, the cathode (cathode) 303 which consists of aluminum of 100nm of thickness was formed through the mask with which another pattern was formed.

[0175]

[Formula 5]



[0176] Thus, under the desiccation nitrogen air current, further, as a substrate 4, Substrate K was laid on top of the obtained layered product so that the closure film 11a and 11b might become on a front face, and the organic electroluminescence display device was closed.

[0177] when it put on the field which faces the substrate 1 of a substrate 4, it was formed in it so that the perimeter of an organic electroluminescence layer might be surrounded (the applying method, replica method, etc.) -- mostly, by the frame-like sealant 2, substrates 1 and 4 were closed to lamination, and the organic electroluminescence display device 3 was closed to the building envelope. As a sealant, photo-curing mold adhesives (Toagosei Lux truck LC0629B) were used. The organic electroluminescence display 1 has the structure where the lead wire and the terminal which flow with a part of transparent electrode and aluminum cathode were pulled out on the substrate 1 of the outside of a sealant. Thus, the organic electroluminescence display 1 was produced ((a) of drawing 10).

[0178] A plasma style is formed and injected on the same conditions as the time of producing Substrate A for each plasma film production equipment, respectively. next, the approach shown by drawing 7 using two plasma film production equipments -- (-- theta [in / for each equipment / drawing 7] -- respectively -- 45 degrees -- carrying out --) -- The oxidation silicon film was formed in two cross sections, the front face of a sealant, and the front face of the outside of the sealant of a substrate 1 the plasma film production equipment side of the

substrate 1 of the organic electroluminescence display 1, and a substrate 4, conveying the produced organic electroluminescence equipment 1 by the belt. Subsequently, the organic electroluminescence indicating equipment was rotated 90 degrees to the migration direction of a belt, the installation location was changed, and the oxidation silicon film was made to form in an unsettled cutting plane, the front face of a sealant, the front face of the outside of the sealant of a substrate 1, etc. further similarly. The time amount of conveyance is adjusted and it was made for the thickness of the formed oxidation silicon film to be set to 500nm.

[0179] Subsequently, using the same equipment, it is the same conditions as the time of forming oxidation silicon film 11b of the outermost surface of Substrate K for plasma generating conditions, the oxidation silicon film with a thickness of 70nm was further formed in each cutting plane etc., the oxidation silicon film 11a and 11b was formed in each field of the upper and lower sides of an organic electroluminescence display, and all four side faces (cutting plane), and the organic electroluminescence display 2 was produced ((b) of drawing 10 shows).

[0180] In addition, etching-resist ER-235N (Toyobo make) is applied to the field which has the terminal and lead-wire pattern which flow in the electrode of the outside of the sealant of the substrate 1 of the organic electroluminescence display 1 as a resist ingredient. It exposes through the terminal and lead-wire pattern mask which flow in a transparent electrode and an aluminum electrode. It was made to expose a part for a terminal and a lead line part by carrying out plasma etching to them using the ingredient gas which made C4F8 the subject with the conventional method too, after forming a resist in parts other than this terminal and a lead-wire pattern with a conventional method.

[0181] The following evaluations were performed about these two organic electroluminescence displays 1 and 2.

<<evaluation-criteria 1>> The 50 times as many enlargement as a display was taken immediately after enclosure. The area rate of increase of the dark spot which took the 50 times as many enlargement as this after 300-hour preservation, and was observed under 80 degrees C and conditions of 80% of relative humidity was evaluated.

[0182] <<evaluation-criteria 2>> The 50 times as many enlargement as this was taken immediately after enclosure. After repeating the bending test which bends and returns a display device at 45 degrees 1000 times, the same retention test as evaluation criteria 1 was performed, and the rate of increase of dark spot area was evaluated.

[0183] The area rate of increase evaluated evaluation criteria 1 and 2 by the following criteria. The place which compared these enlargements, set the organic electroluminescence display 1 to 100, and evaluated the rate of increase of the area of the dark spot after preservation about the organic electroluminescence display 2, Are less than 10% and the film of oxidation silicon is formed in the cutting plane around the well-closed container formed by the resin substrate

(substrate K) and sealant which have two closure film from these results. Compared with the organic electroluminescence display 1 using Substrate K in which the oxidation silicon film was formed only to the up-and-down substrate side, it is clear that the organic electroluminescence display's 2 which covered the perimeter by the oxidation silicon film completely the area rate of increase of a dark spot is small. Especially, the increment in a dark spot was remarkable in the part of the perimeter of a display. Moreover, the difference was still more remarkable when a bending test was repeated.

[0184] Although the ingredient (for example, barium oxide) which reacts moisture with adsorption or moisture was not enclosed in the display device at this example, it does not bar enclosing these ingredients in a display device.

[0185] Like the organic electroluminescence display 1 of example 3 example 2, the polyethylene terephthalate film with a thickness of 100 micrometers was used instead of Substrate K as substrates 1 and 4, and the organic electroluminescence display as (a) of drawing 5 which closed the organic electroluminescence display device in the sealed container with the same methods of four was produced by two polyethylene terephthalate films and the sealant. Like this, as shown by drawing 6, two plasma film production equipments 100 of drawing 4 are used. As a power source the JEOL Co., Ltd. make -- RF generator JRF-10000 -- moreover, as an electrode A base material uses thermal spraying and an inorganic material for stainless steel and this, and its ceramics (alumina) is in them with the electrode covered with the alumina covering processing dielectric which carried out sealing. As reactant gas Using the gas of the following presentations, it is an electrical potential difference with a frequency of 13.56MHz, and the power of 20 W/cm² is supplied, plasma generating was carried out, and tin-oxide film 11a of 500nm thickness was formed in the substrate side as similarly shown by (a) of drawing 11, and the cross section on all sides at coincidence.

[0186] (Reactant gas for tin-oxide film formation)

inert gas: -- argon 98.25 volume % reactivity gas 1: -- hydrogen gas 1.5 volume % reactivity gas 2: dibutyltin diacetate 0.25 volume % (it is bubbling about argon gas to the liquid heated at 60 degrees C)

Furthermore, with the same equipment, the conditions of a plasma discharge device were changed into coincidence, it is the same conditions as the conditions when performing the 2nd-layer film formation of said substrate K, i.e., a frequency, (13.56MHz), and the power of (40 W/cm²) was supplied, and film 11b of oxidation silicon was formed by the thickness of 70nm ((b) of drawing 11).

[0187] subsequently, the same equipment -- the substrate side of the opposite side -- the above-mentioned substrate -- and -- and the same 500nm tin-oxide film 11a as what was formed in the cutting plane on all sides -- and 70nm oxidation silicon film 11b was continuously formed on the respectively same conditions as the above, and the organic

electroluminescence display 3 covered by the closure film by which the front face of a well-closed container consists of tin-oxide film and oxidation silicon film completely was produced ((c) of drawing 11). When said same evaluation per this organic electroluminescence display 3 was performed, also when [which was small (5% or less)] a bending test was repeated, it was checked like the organic electroluminescence display 2 again that there is little generating of a dark spot.

[0188]

[Effect of the Invention] The long lasting organic electroluminescence display which sealed and closed various electron devices, such as an organic electroluminescence display device, and the outstanding approach of protecting from the effect of moisture was acquired, and was excellent in damage resistance by this approach was able to be obtained.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing showing the resin substrate in which the closure film was formed.

[Drawing 2] It is drawing of the organic electroluminescence display which closed the organic electroluminescence display device in the well-closed container showing one example.

[Drawing 3] It is drawing showing another example of the organic electroluminescence display which closed the organic electroluminescence display device in the well-closed container.

[Drawing 4] It is drawing showing an example of plasma film production equipment.

[Drawing 5] It is the sectional view and plan showing an example of the organic electroluminescence display which sealed the organic electroluminescence display device.

[Drawing 6] It is drawing showing an example of the equipment which has arranged two plasma film production equipments.

[Drawing 7] It is drawing showing an example of equipment which performs film formation in

the substrate cross section of an organic electroluminescence display efficiently.

[Drawing 8] It is drawing showing an example of the organic electroluminescence display which sealed the organic electroluminescence display device using the substrate from which the cutting plane was cut so that a taper might be formed.

[Drawing 9] It is the sectional view showing an example of an organic electroluminescence display.

[Drawing 10] It is the sectional view of the produced organic electroluminescence display.

[Drawing 11] It is the sectional view of the produced organic electroluminescence display.

[Description of Notations]

1 Four Substrate

2 Sealant

3 Organic Electroluminescence Display Device

301 Anode Plate

302 Organic Electroluminescence Layer

303 Cathode

100 Plasma Film Production Equipment

101 Base Material

105 Power Source

35a Dielectric

35b Metal base material

S Resin substrate

11, 11a, 11b, 12 Closure film

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

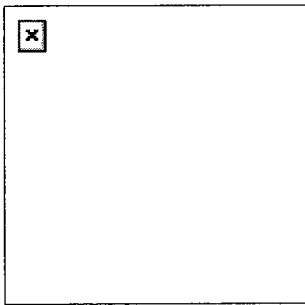
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

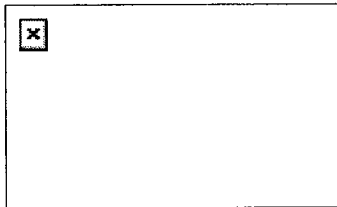
3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

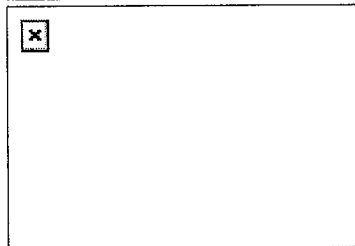
[Drawing 1]



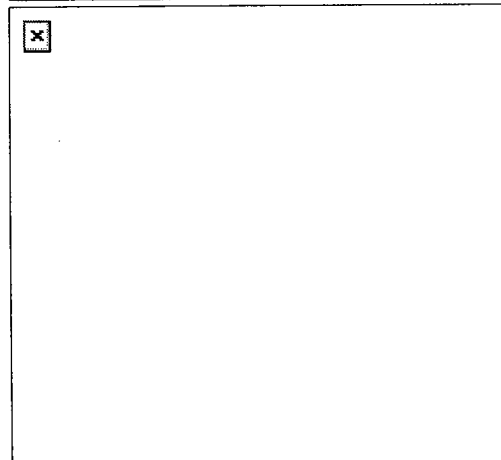
[Drawing 2]



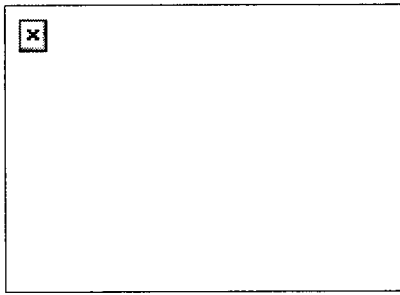
[Drawing 3]



[Drawing 4]



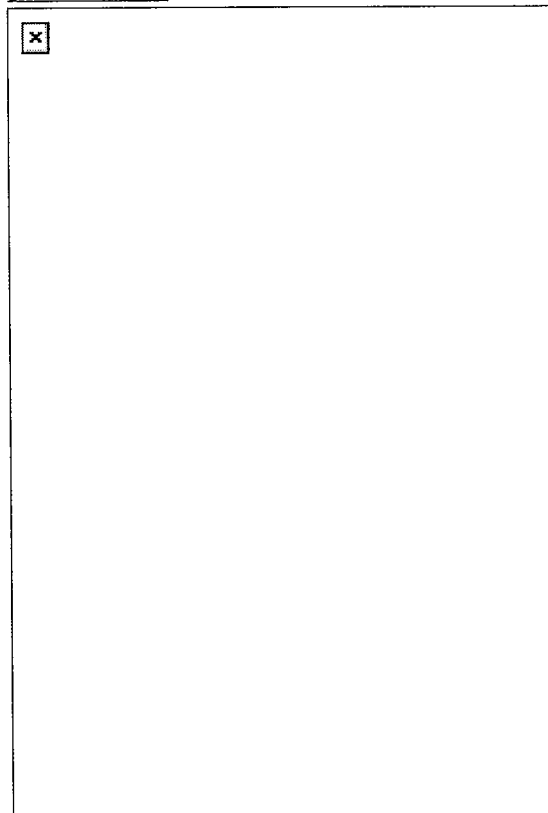
[Drawing 6]



[Drawing 8]



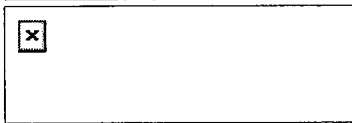
[Drawing 5]



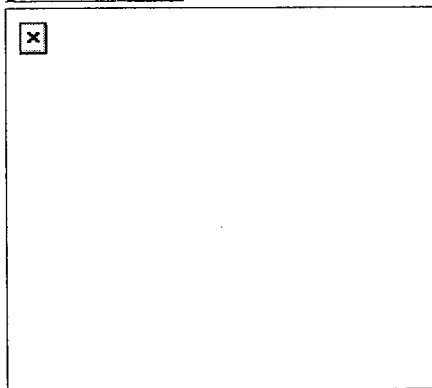
[Drawing 7]



[Drawing 9]



[Drawing 10]



[Drawing 11]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-243155
(P2003-243155A)

(43) 公開日 平成15年 8 月29日 (2003. 8. 29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
H 0 5 B 33/04		H 0 5 B 33/04	3 K 0 0 7
33/10		33/10	
33/14		33/14	A

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2002-44435(P2002-44435)

(22) 出願日 平成14年 2 月21日 (2002. 2. 21)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿 1 丁目26番 2 号

(72) 発明者 山田 岳俊

東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会
社内

(72) 発明者 北 弘志

東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会
社内

F ターム (参考) 3K007 AB08 AB11 AB13 BB01 DB03
FA02

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス表示装置及び有機エレクトロルミネッセンス表示素子の封止方法

(57) 【要約】

【課題】 有機エレクトロルミネッセンス表示素子を密閉し、外気に含まれる水分よりこれを封止し、長寿命な有機 E L 表示装置を得ることにあり、又、有機 E L 表示素子或いはその他の電子デバイス等を密閉し、密閉空間への水分の浸透を抑えることのできる優れた封止方法を得ることにある。

【解決手段】 有機 E L 表示素子、該有機 E L 表示素子を収納し外気を遮断する密閉容器からなる有機 E L 表示装置であり、該密閉容器が、該有機 E L 表示素子の上下面にそれぞれ重ね合わせた二つの基板及び該基板の間にあり、有機 E L 表示素子の外周を囲んで設けられ、二つの基板を接着し該有機 E L 表示素子を外気から遮断するシール材から形成され、少なくとも該基板の切断面に、金属酸化物又は窒化物を含有する膜が少なくとも 1 層形成された有機 E L 表示装置。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機エレクトロルミネッセンス表示素子と、該有機エレクトロルミネッセンス表示素子を収納して外気を遮断する密閉容器とからなる有機エレクトロルミネッセンス表示装置において、該密閉容器が、該有機エレクトロルミネッセンス素子の上面及び下面にそれぞれ重ね合わせられた対向する二つの基板、及び、該二つの基板の間にあって、該有機エレクトロルミネッセンス表示素子の外周を取り囲むように設けられ、二つの基板同士を接着する、該有機エレクトロルミネッセンス表示素子を外気から遮断するためのシール材から形成されており、少なくとも該二つの基板の切断面に、金属酸化物又は窒化物を含有する膜が少なくとも1層形成されてなることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【請求項2】 前記密閉容器の基板表面及び切断面、シール材外周面の全てに、金属酸化物又は窒化物を含有する膜が少なくとも1層形成されていることを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【請求項3】 有機エレクトロルミネッセンス表示素子と、該有機エレクトロルミネッセンス表示素子の上面及び下面にそれぞれ重ね合わせられた対向する二つの基板、及び、該対向する基板の間にあって、該有機エレクトロルミネッセンス表示素子の外周を取り囲むように設けられ、対向する基板同士を接着する、該有機エレクトロルミネッセンス素子を外気から遮断するためのシール材から形成された密閉容器の該二つの基板の少なくとも切断面に、金属酸化物又は窒化物を含有する膜を少なくとも1層形成することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス表示素子の封止方法。

【請求項4】 密閉容器の基板表面及び切断面、シール材外周面の全てに、金属酸化物又は窒化物を含有する膜を少なくとも1層形成することを特徴とする請求項3に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示素子の封止方法。

【請求項5】 前記金属酸化物又は窒化物を含有し、膜厚が100nm以上である少なくとも1層の膜を、有機珪素化合物を含有する反応性ガスを用いて、大気圧プラズマ法により形成することを特徴とする請求項3又は4に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示素子の封止方法。

【請求項6】 大気圧又は大気圧近傍の圧力下において、有機珪素化合物を含有する反応性ガスを、対向する電極間の放電によりプラズマ状態とすることで発生したプラズマ流に、少なくとも基板切断面を曝すことにより、金属酸化物又は窒化物を含有する少なくとも1層の膜を、少なくとも基板切断面に形成することを特徴とする請求項5に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示素子の封止方法。

【請求項7】 前記密閉容器の基板表面及び切断面、シール材外周面の全てに、金属酸化物又は窒化物を含有する膜を少なくとも1層形成することを特徴とする請求項6に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示素子の封止方法。

【請求項8】 前記金属酸化物又は窒化物を含有する膜の、膜厚が100nm以上であり、該膜の最表面に、更に、金属酸化物又は窒化物を含有し、膜厚が70nmを越えない、膜中の炭素含有率が0.2%以下である膜を形成することを特徴とする請求項6又は7に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示素子の封止方法。

【請求項9】 100kHzを越えた高周波電圧で、且つ、1W/cm²以上の電力を供給し放電させることを特徴とする請求項5～8のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示素子の封止方法。

【請求項10】 金属酸化物又は窒化物を含有し、膜厚が100nm以上である少なくとも一層の膜及び最表面に金属酸化物又は窒化物を含有し、炭素含有率が0.2%以下であり、膜厚が70nmを越えない膜を積層したことを特徴とする水分の封止膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は有機エレクトロルミネッセンス（EL）表示素子等の電子デバイスを密閉し、外気に含まれる水分よりこれを封止し、長寿命なものとする封止方法に関し、又、該方法により得られる有機エレクトロルミネッセンス（EL）表示装置或いは電子デバイスに関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、液晶表示装置、有機エレクトロルミネッセンス表示装置などの表示装置用の基板として、或いはCCDやCMOSセンサーのような電子デバイス用の基板として、熱安定性や透明性の高さからガラスが用いられてきた。

【0003】近年、携帯電話等の携帯情報端末機器の普及に伴い、これら端末機器にも受けられる表示装置や電子光学デバイスにおいては、割れやすく思いガラスよりも、可撓性が高く割れにくく、軽いプラスチック基板の採用が検討されている。

【0004】しかしながら、通常生産されているプラスチック基板は、その内部に水分を含んでおり、例えばこれを有機エレクトロルミネッセンス表示装置に用いた場合、その水分が徐々に表示装置内に拡散し、拡散した水分の影響により表示装置等の耐久性が低下するという問題があった。例えば、非発光領域であるダークスポットが発光領域に発生してしまう等の問題がある。

【0005】しかしながら、プラスチック基板は透湿性を有しているため、水分の透過性の低いシリカ等の金属酸化物膜をプラスチック基板に直接蒸着により形成したり、又、例えば、WO0036665においては、アク

リレートを含むモノマーを蒸着し、重合し、シリカを蒸着し、更にアクリレートを含むモノマーを蒸着して重合することにより封止膜を形成したり、樹脂基板に更に水分の透過性の低い膜を形成する方法により、樹脂基板の透湿性を低下させる試みが各種行われている。

【0006】通常は、表示素子や電子デバイスをこれらの基板上に形成し、外気から封止するには該表示素子や電子デバイスをこれらの基板上に形成した後、上記水分の透湿性を低下させた基板を更に重ね合わせ周囲をやはり透湿性の低い封止材料で閉じ密閉容器とする方法が一般的である。

【0007】しかしながら、樹脂基板上に形成された透湿性の低い膜は、基板平面側からの水分の侵入はブロック可能であるが、デバイスの大きさに合わせて切断されたプラスチック基板の断面側からの水の透過については、阻止できないため、例えば、水分の透過による前記の故障が、特に表示素子の外周に近い領域で起こったり、又、切断面から取扱中にポリマー膜や無機物膜が剥がれやすく、剥がれた部分から水分の透過を更に許してしまうという問題があり、更に封止を如何に完全に行うかが問題になっていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は有機エレクトロルミネッセンス表示素子を密閉し、外気に含まれる水分よりこれを封止し、長寿命な有機EL表示装置を得ることにあり、又、有機EL表示素子或いはその他の電子デバイス等を密閉し、密閉空間への水分の浸透を抑えることのできる優れた封止方法を得ることにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は以下の手段により達成される。

【0010】1. 有機エレクトロルミネッセンス表示素子と、該有機EL表示素子を収納して外気を遮断する密閉容器とからなる有機EL表示装置において、該密閉容器が、該有機EL表示素子の上面及び下面にそれぞれ重ね合わせられた対向する二つの基板、及び、該二つの基板の間にあって、該有機エレクトロルミネッセンス表示素子の外周を取り囲むように設けられ、二つの基板同士を接着する、該有機エレクトロルミネッセンス表示素子を外気から遮断するためのシール材から形成されており、少なくとも該二つの基板の切断面に、金属酸化物又は窒化物を含有する膜が少なくとも1層形成されてなることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【0011】2. 前記密閉容器の基板表面及び切断面、シール材外周面の全てに、金属酸化物又は窒化物を含有する膜が少なくとも1層形成されていることを特徴とする前記1に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【0012】3. 有機エレクトロルミネッセンス表示素

子と、該有機エレクトロルミネッセンス表示素子の上面及び下面にそれぞれ重ね合わせられた対向する二つの基板、及び、該対向する基板の間にあって、該有機エレクトロルミネッセンス表示素子の外周を取り囲むように設けられ、対向する基板同士を接着する、該有機エレクトロルミネッセンス表示素子を外気から遮断するためのシール材から形成された密閉容器の該二つの基板の少なくとも切断面に、金属酸化物又は窒化物を含有する膜を少なくとも1層形成することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス表示素子の封止方法。

【0013】4. 密閉容器の基板表面及び切断面、シール材外周面の全てに、金属酸化物又は窒化物を含有する膜を少なくとも1層形成することを特徴とする前記3に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示素子の封止方法。

【0014】5. 前記金属酸化物又は窒化物を含有し、膜厚が100nm以上である少なくとも1層の膜を、有機珪素化合物を含有する反応性ガスを用いて、大気圧プラズマ法により形成することを特徴とする前記3又は4に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示素子の封止方法。

【0015】6. 大気圧又は大気圧近傍の圧力下において、有機珪素化合物を含有する反応性ガスを、対向する電極間の放電によりプラズマ状態とすることで発生したプラズマ流に、少なくとも基板切断面を曝すことにより、金属酸化物又は窒化物を含有する少なくとも1層の膜を、少なくとも基板切断面に形成することを特徴とする前記5に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示素子の封止方法。

【0016】7. 前記密閉容器の基板表面及び切断面、シール材外周面の全てに、金属酸化物又は窒化物を含有する膜を少なくとも1層形成することを特徴とする前記6に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示素子の封止方法。

【0017】8. 前記金属酸化物又は窒化物を含有する膜の、膜厚が100nm以上であり、該膜の最表面に、更に、金属酸化物又は窒化物を含有し、膜厚が70nmを越えない、膜中の炭素含有率が0.2%以下である膜を形成することを特徴とする前記6又は7に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示素子の封止方法。

【0018】9. 100kHzを越えた高周波電圧で、且つ、1W/cm²以上の電力を供給し放電させることを特徴とする前記5～8のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示素子の封止方法。

【0019】10. 金属酸化物又は窒化物を含有し、膜厚が100nm以上である少なくとも一層の膜及び最表面に金属酸化物又は窒化物を含有し、炭素含有率が0.2%以下であり、膜厚が70nmを越えない膜を積層したことを特徴とする水分の封止膜。

【0020】我々は種々検討の結果、上記の構成により

上記問題点を克服した水分の封止膜を有する樹脂基板、及びそれを用いて作製した密閉容器により長寿命の表示素子を得ることができた。

【0021】ポリエチレンテレフタレートフィルム等の樹脂基板は、前記有機EL表示素子等の電子デバイスの基板として用いて、これを外部から密閉し、水分の影響を除くためには、樹脂フィルム自身の水分の透過性が十分低いレベルになく、水分の透過性を十分に低下させ水蒸気を封止するため、樹脂フィルムに、例えば100nm以上、好ましくは500nm以上というようにある程度10の厚みをもたせた水分の透過性の低い封止膜を組み合わせることが必要である。これらの封止膜を有する樹脂基板を用い前記有機EL表示素子等を密閉することにより、水分の封止性能は向上するが、本発明においては、前記有機EL表示素子等の電子デバイスを外部から封止し、水分の影響を除くためには、該封止膜を金属酸化物或いは窒化物を含有する膜を樹脂基板表面のみでなく、更に形成された密閉容器を構成する基板の切断面にも形成することがより封止効果が高いことをみいだしたものである。

【0022】以下本発明について、図を用いて実施の形態を説明する。前述のように、封止膜を有する樹脂基板を用いて表示素子や電子デバイスを外気から遮断するには、該表示素子や電子デバイスを透湿性の低い前記樹脂基板上に形成した後、前記水分の透湿性を低下させた樹脂基板を更に重ね合わせ周囲をやはり透湿性の低いシール材で閉じ密閉容器とする方法が一般的である。

【0023】図1は、前記、例えばWO0036665等に開示されたシリカを蒸着し、更にアクリレートを含むモノマーを蒸着して重合した、或いは、後述するシリカ等の金属酸化物或いは窒化物等を含有する封止膜を形成したポリエチレンテレフタレート（PET）等の樹脂基板を示している（基板を構成する樹脂については後述する）。図1においてSが樹脂基板、11が前記封止膜を表す。

【0024】これらの封止膜を有する樹脂基板を用いて、密閉容器を形成するには、先ず、これらのポリエチレンテレフタレート等の樹脂フィルムに封止膜を形成した樹脂基板を作成しようとする有機EL表示素子や電子デバイスの大きさに合わせたサイズに断裁し、これを基板としてもちい、この基板上に前記有機EL表示素子や電子デバイスを形成する。

【0025】前記有機EL表示素子や電子デバイス等を密閉するためには、こうした基板上に素子を形成した後、素子の上部に対向する基板としてこれらの基板を重ね合わせ、更に、素子の周囲に、水分の透過性の低いシール材を取り囲むように配置して、素子を形成した基板と上部に重ね合わされた基板の両者を貼り合わせ、素子を外気から遮断する。

【0026】この様な構成を有する有機EL表示素子を

密閉容器内に封止した有機EL表示装置の一例を図2に示した。ここにおいて、1は樹脂基板S及び前記封止膜11からなる基板であり、2はシール材、3が有機EL表示素子を表している。ここでは両基板は同じものを使用しているが、水分の透過性の低い基板であればそれぞれ異なったものを用いてもよい。

【0027】又、図3には、樹脂基板Sの両側の面に封止膜（それぞれ11及び12）を有する基板を用いて構成した有機EL表示装置の別の一例を示した。封止膜11及び12はそれぞれ異なっているが、同じであってもよい。

【0028】前記図2において説明すると、有機EL表示素子3は、2つの基板1および封止材料2によって外気から遮断された空間に封止されており、封止膜11によって矢印Aの方向、即ち、有機EL素子の基板、或いは、表示素子に重ねられたもう一つの基板に対して垂直な方向からの水分或いは水蒸気の侵入については、封止膜の存在によって充分抑えられるが、一方で、図において矢印Bで示された基板の切断面から、即ち基板面に対して平行な方向からの水分の浸透に対しては封止膜が存在せずかなり無防備である。断面の面積はそれ程大きくないにも係わらず、それでも有機EL表示素子を封止した表示装置としては、密閉容器を構成する基板断面からの水分の浸透は比較的大きく、表示装置の、周囲の基板断面に近い領域に、ダークスポット等の故障を引き起こしてしまう。表示装置の周囲といえども表示装置においてこの故障は画像の品位に影響し致命的である。

【0029】又、図3に示されるような樹脂基板Sの両側に封止膜11及び12を有する基板1を用いた場合においては、有機EL表示素子は、封止材料2に透湿性の低い材料を用いる限り、この封止材料及び上下の基板の封止材料との接着面に形成されたそれぞれの封止膜11の間に完全に外気から完全に密閉され封止されている。

【0030】しかしながら、封止膜に用いた例えば金属酸化物の膜の形成されていない基板1の断面（切断面）から樹脂フィルム中を水分が浸透してゆくことで（やはり矢印Bにより示す）、断面に近い封止膜の一部が、樹脂フィルム内部から、水分による浸透をうけて破壊されたりすることで、ひび割れや剥落が促進したりする現象があり、前記、図2における場合ほどは顕著でないものの、やはり、表示装置の周囲部分は中心部分に比べ劣化が進みやすい。又、封止材料との接着が均一で、完全でない場合、更に寿命が劣化するので、更に有機EL表示素子の寿命を向上させるためには、やはり基板断面からの水分の浸透を防止することが必要である。

【0031】従って、本発明は、この様なプラスチックフィルム等の樹脂基板および封止膜からなる複合基板をもちいて有機EL表示素子等（他の電子デバイスでもよいが）を外気から密閉し、これを水分の影響から完全に封止するための方法を提供するものである。

【0032】本発明によれば、液晶表示素子、有機エレクトロルミネッセンス表示素子或いはCCDやCMOSセンサーのような電子デバイスなどを、樹脂基板を用いて外気より遮断した密閉容器を形成した後に、外部から、透湿性の低い、金属酸化物或いは窒化物を含有する膜を封止膜として形成することができ、外部の水分から内部の表示素子を遮断することができる。

【0033】本発明は、有機EL表示素子等の電子デバイスを、少なくとも樹脂基板を用いて形成した密閉容器により外部から遮断した後、該密閉容器を構成する基板の切断面を構成するシール材及び少なくとも基板切断面（断面）に、水透過性の低い金属酸化物或いは窒化物を含有する膜を封止膜として形成することによって、水分による有機EL表示素子等の電子デバイスの劣化を防止し、寿命を向上させる方法或いは該方法により形成された有機EL表示装置を提供するものである。

【0034】従って、本発明の一態様としては、前記図1に示された様な予め封止膜を形成したプラスチック基板及びシール材により前記の表示素子等を密閉する密閉容器を構成した後に、改めて、基板の切断面に封止膜を形成する態様があげられる。

【0035】又、別の態様としては、最初から封止膜を形成した樹脂基板を用いることなく、例えば、プラスチック、例えばポリエチレンフタレート等の樹脂基板そのものとシール材（後述するが、例えば、熱硬化型エポキシ系樹脂、紫外線硬化型エポキシ系樹脂、または反応開始剤を用いた常温硬化型エポキシ系樹脂等を用いることができる）で構成した密閉容器中に有機EL表示素子或いはその他の電子デバイス等を予め封止した後、密閉容器を構成するその樹脂基板表面、切断面、更には、各樹脂基板を接着すると同時に該表示素子を外部から遮断するためのシール材等、密閉容器の外部表面全体に封止膜をあとから形成する態様をあげることができる。

【0036】又、本発明は、これらの表示素子を水分から遮断し、内部に封止する密閉容器を構成するための、特に基板断面（及び基板）に用いられる、水分の透過性の低い封止膜を提供するものである。

【0037】水の透過性が低い封止膜の材料としては比較的硬い緻密な膜を形成するため、金属酸化物又は窒化物が適している。

【0038】金属酸化物或いは窒化物を含有する膜は、例えば、ゾルゲル法といわれる溶液を塗設する方法、又、真空蒸着、スパッタリング、CVD法（化学蒸着）等いかなる方法で形成してもよいが、少なくとも前記基板の切断面に膜形成するには、蒸着法やプラズマ処理による方法が適しており、特に、後に詳述する、大気圧或いは大気圧近傍でのプラズマ処理による形成方法が適しており、特に、有機金属化合物を反応性ガスとして用い、対向する電極間での放電によりプラズマ状態としたプラズマ流を、前記表示素子を密閉した密閉容器の少な

くとも基板切断面に吹き付けることで、少なくとも該切断面（断面）に形成する方法が、形成した表示素子等の形状や大きさ等にかかわらず、プラズマ流の方向に膜形成（表面処理）をしたい面を向けることで任意の部位に膜形成（表面処理）ができることや、又、プラズマ放電処理の特徴である緻密な膜を形成できること、反応性ガスの選択、更にプラズマ発生条件によって膜の物性等を制御できること等のため好ましい。ちなみに大気圧或いは大気圧近傍とは、大気圧に近い圧力をさし、20kPa～110kPaの圧力下、好ましくは93kPa～104kPaの圧力下である。

【0039】大気圧プラズマ法に用いられる本発明の金属酸化物或いは窒化物を含有する膜を封止膜として形成する反応性ガスとして用いられる化合物としては有機金属化合物がある。

【0040】本発明において前記金属酸化物或いは窒化物を含有する膜において、含有するとは、これを主成分、全構成成分中90%以上を金属酸化物或いは窒化物が占めるということである。

【0041】金属酸化物或いは窒化物としては酸化珪素、酸化チタン、酸化インジウム、酸化スズ、ITO（酸化インジウム錫）、アルミナ等の金属酸化物、窒化珪素等の金属窒化物、酸窒化珪素、酸窒化チタン等の金属酸窒化物等があげられる。

【0042】酸化珪素は透明性が高いものの、ガスバリア性が少し低めでやや水分を通すことから窒素原子を含んだ方が好ましい。酸窒化珪素、又、酸窒化チタンの場合、 SiO_xN_y 、 TiO_xN_y という組成で表され、窒素の比率を上昇させるとガスバリア性が増強されるが、逆に光の透過率が低下するため、基板に光透過性が必要な場合、 x 、 y は以下の式を満足するような値であれば光透過性の点でもより一層好ましい。

【0043】 $0.4 \leq x/(x+y) \leq 0.8$

例えば $x=0$ である場合、すなわち SiN では殆ど光を通さない。酸素原子、窒素原子の比率はXPS（VGサイエンティフィック社製ESCA-CAB-200R）を用いて後述する炭素含有率と同様に測定できる。

【0044】本発明において、金属酸化物或いは窒化物を含有する膜の主成分としては水分の透過性が小さいため特に酸化珪素、及び酸化スズが好ましい。

【0045】又、これらの金属酸化物或いは窒化物を形成するための反応性ガスとしては、例えば有機金属化合物、金属水素化合物を用いることができ、該化合物は常温常圧で、気体、液体、固体いずれの状態であっても構わないが、気体の場合にはそのまま放電空間に導入でき、液体、固体の場合は、加熱、減圧、超音波照射等の手段により気化させて使用する。又、溶媒で希釈して使用してもよく、溶媒としては、メタノール、エタノール、 n -ヘキサンなどの有機溶媒及びこれらの混合溶媒が使用出来る。尚、これらの希釈溶媒は、プラズマ放電

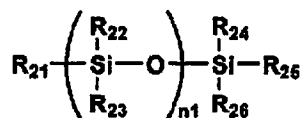
処理中において、分子状、原子状に分解されるため、影響は殆ど無視することができる。

【0046】有機金属化合物として、酸化珪素膜を形成するためには腐食性、有害ガスの発生がなく、工程上の汚れなども少ないことから、例えば、下記一般式(1)～(5)で表される化合物が好ましい。

【0047】

【化1】

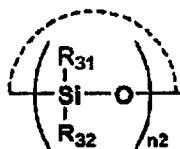
一般式(2)



10

*

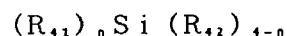
一般式(3)



【0051】式中、 R_{31} および R_{32} は、水素原子または1価の基を表す。 $n2$ は自然数を表す。

【0052】一般式(2)で表される化合物の例としては、ヘキサメチルシクロテトラシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン等が挙げられる。

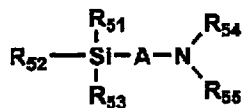
【0053】一般式(3)



式中、 R_{41} および R_{42} は、水素原子または1価の基を表す。 n は、0から3までの整数を表す。

【0054】一般式(3)で表される、有機珪素化合物の例としては、テトラエトキシシラン(TEOS)、メ※

一般式(5)



【0056】式中、Aは、単結合あるいは2価の基を表す。 $\text{R}_{51} \sim \text{R}_{53}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、芳香族複素環基、アミノ基またはシリル基を表す。 R_{51} および R_{52} 、 R_{54} および R_{55} は縮合して環を形成していてもよい。

【0057】一般式(4)において、Aとして好ましくは単結合あるいは、炭素数1～3の2価の基である。 R_{54} および R_{55} は縮合して環を形成していてもよく、形成される環としては例えばピロール環、ピペリジン環、ピペラジン環、イミダゾール環等を挙げる事ができる。

*【0048】式中、 R_{21} から R_{26} は、水素原子または1価の基を表す。 $n1$ は自然数を表す。

【0049】一般式(1)で表される化合物の例としては、ヘキサメチルジシロキサン(HMDSO)、テトラメチルジシロキサン(TMDSO)、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルトリシロキサン等が挙げられる。

【0050】

【化2】

※チルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、 n -プロピルトリメトキシシラン、 n -プロピルトリエトキシシラン、 n -ブチルトリメトキシシラン、 i -ブチルトリメトキシシラン、 n -ヘキシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0055】

【化3】

$\text{R}_{51} \sim \text{R}_{53}$ は好ましくは水素原子、メチル基またはアミノ基である。

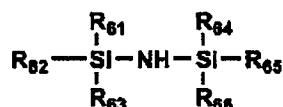
【0058】一般式(4)で表される化合物の例としては、アミノメチルトリメチルシラン、ジメチルジメチルアミノシラン、ジメチルアミノトリメチルシラン、アリルアミノトリメチルシラン、ジエチルアミノジメチルシラン、1-トリメチルシリルピロール、1-トリメチルシリルピロリジン、イソプロピルアミノメチルトリメチルシラン、ジエチルアミノトリメチルシラン、アニリノトリメチルシラン、2-ピペリジノエチルトリメチルシラン、3-ブチルアミノプロピルトリメチルシラン、3

50

11

ービペラジノプロビルトリメチルシラン、ビス（ジメチルアミノ）メチルシラン、1-トリメチルシリルイミダゾール、ビス（エチルアミノ）ジメチルシラン、ビス（ジメチルアミノ）ジメチルシラン、ビス（ブチルアミノ）ジメチルシラン、2-アミノエチルアミノメチルジメチルフェニルシラン、3-（4-メチルビペラジノプロビル）トリメチルシラン、ジメチルフェニルビペラジノ

一般式(6)



【0061】式中、 R_{61} から R_{66} はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基または芳香族複素環基を表す。）一般式（5）において R_{61} から R_{66} は酸化の容易性の観点から好ましくは炭素数1～10の炭化水素基であり、より好ましくは R_{61} から R_{63} のうち少なくとも2つおよび R_{64} から R_{66} のうち少なくとも2つがメチル基のものである。一般式（5）で表される化合物の例としては、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、1, 3-ビス（クロロメチル）-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、ヘキサメチルジシラザン、1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン等が挙げられる。

【0062】又、酸化スズを形成するためには例えば、ジブチル錫ジアセテート等があげられる。

【0063】又、更に酸素ガスや窒素ガスを所定割合で上記有機金属化合物と組み合わせて、酸素原子と窒素原子の少なくともいずれかと珪素或いは、錫等の金属原子を含有する膜を得ることが出来る。

【0064】更に、後述するように、膜中の炭素含有率を調整するために前記の如く混合ガス中に水素ガス等を混合してもよい。

【0065】これらの反応性ガスに対して、周期表の第18属原子、具体的には、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、ラドン等、特に、ヘリウム、アルゴンが好ましく用いられるが、不活性ガスを混合し、混合ガスとしてプラズマ放電発生装置（プラズマ発生装置）に供給することで膜形成を行う。不活性ガスと反応性ガスの割合は、得ようとする膜の性質によって異なるが、混合ガス全体に対し、不活性ガスの割合を90.0～99.9%として反応性ガスを供給する。

【0066】これらの有機金属化合物を反応性ガスとして用いて、プラズマ発生条件をコントロールすることにより金属酸化物或いは窒化物を含有する膜の柔軟性を制御できる。即ち、プラズマの発生条件を制御し膜を形成することで、金属酸化物或いは窒化物を含有する膜中に炭素原子を含有させることが出来（炭素含有率を変化さ

12

*ノメチルシラン、ブチルジメチル-3-ビペラジノプロビルシラン、ジアニリノジメチルシラン、ビス（ジメチルアミノ）ジフェニルシラン等があげられる。

【0059】一般式（4）において、特に好ましい化合物は一般式（5）で表されるものである。

【0060】

【化4】

せることが出来）、炭素の含有率の値によって膜の柔軟性が変化する。

【0067】これは、真空プラズマ法、スパッタ法などと比較して、大気圧プラズマ法では電極間に存在する反応ガス由来のイオン等などの粒子が高い密度で存在することになるので、有機金属化合物由来の炭素が残りやすいことに起因する。膜中の炭素は、膜に柔軟性を与え、耐傷性が向上することからわずかに含有することが好ましく、具体的には0.2～5質量%含有することが好ましい。5質量%を越えて含有すると、膜の屈折率などの物性が経時的に変化することがあり好ましくない。

【0068】膜中の炭素含有率を0.2～5質量%とするには後述する様に放電を100kHzを越える高周波電圧で、且つ、1W/cm²以上の電力を供給してプラズマ放電を起こさせることが好ましく、又高周波電圧としては連続したサイン波形を有していることが好ましい。

【0069】この炭素含有率は、主に電源の周波数と供給電力に依存し、電極に印加する電圧の高周波の周波数が高いほど、及び供給電力が大きくなるほど少なくなる。又、混合ガス中に水素ガスを注入すると炭素原子が消費されやすくなり、膜中の含有量を減らすことができ、これによっても制御出来る。

【0070】水蒸気の封止性を高めるために形成される100nm以上、好ましくは500nm以上の膜厚を有する金属酸化物或いは窒化物を含有する膜は、柔軟性のある膜とすることにより、ひび割れを起こしたり剥離するのを応力緩和によって防止する。又、本発明において断面の形状はミクロの視点で見たときの粗さ等により撓んだときの基板切断面からの剥離やひび割れも軽減する。

【0071】上記のような、例えば、Si、O、N更にCを所定の割合で含有する膜を形成する為の混合ガスについて以下に具体的に例示する。

【0072】 $x/(x+y)$ が0.80以下であって、更に炭素を0.2～5質量%含有する酸窒化珪素（SiON）膜を、シラザンと酸素ガスの反応ガスから形成す

る場合について説明する。この場合、膜中の Si と N は、全てシラザン由来である。

【0073】酸素ガスは、混合ガスのうち 0.01～5 体積%が好ましく、より好ましくは 0.05～1 体積%である。又、酸素とシラザンの反応効率から、シラザンに対する酸素ガスのモル比が、得たい膜の組成比（モル比）の 1～4 倍になるような体積で混合することが好ましい。このようにして酸素ガスの混合ガス全体に対する割合と、シラザンに対する割合が設定される。

【0074】又、酸素ガスを導入せず、SiN 膜をシラザンから形成する場合、気化させたシラザンは混合ガス全体に対し、0.2～1.5 体積%でよい。このままであると、炭素がかなり膜中に残ってしまうので、最大でも混合ガスの 2 体積%以下の水素ガスを混合し、形成した膜中の炭素を減らすことができる。

【0075】Si 源としては、上記のような有機珪素化合物だけでなく、無機珪素化合物を用いてもよい。

【0076】又、酸素源として酸素ガス以外にオゾン、二酸化炭素、水（水蒸気）等を用いてもよいし、窒素源としてシラザンや窒素ガス以外に、アンモニア、窒素酸化物等を用いてもよい。

【0077】本発明において、密閉容器を形成するためにもちいることのできる樹脂基板としては、可撓性があり、厚みが 50～500 μm の樹脂フィルムが好ましく、特に限定はないが、具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファン、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートフタレート、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類又はそれらの誘導体、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンビニルアルコール、シンジオタクチックポリスチレン、ポリカーボネート、ノルボルネン樹脂、ポリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン類、ポリエーテルケトンイミド、ポリアミド、フッ素樹脂、ナイロン、ポリメチルメタクリレート、アクリル或いはポリアリレート類等の樹脂から成るフィルムでをあげることが出来る。特にアートン（商品名 JSR（株）製）或いはアベル（商品名三井化学（株）製）といったシクロオレフィン系樹脂も好ましい。

【0078】これらの樹脂基板をもちいて前記の封止膜をこれらの上に形成した後、或いは、これらの樹脂基板をそのままもちいて有機 EL 表示素子等を密閉容器に封止した表示装置を最初に構成してもよいが、いずれにしても、封止後に、前記の場合には、封止膜の形成されていない該密閉容器を構成する樹脂基板の少なくとも切断面に、又、後者の場合には、表示部となる樹脂基板面や裏面の基板そしてその切断面等に、後から、水の透過性

が低い、前記金属酸化物或いは窒化物を含有する膜を前記大気圧乃至大気圧近傍でのプラズマ処理法によって形成する。特に、後述する、大気圧下での放電により反応性ガス及び不活性ガスを混合した混合ガスを放電プラズマとし、これをプラズマ流として、膜形成しようとする部位に吹き付けることで容易に膜形成（表面処理）を行える装置をもちいることが好ましい。

【0079】樹脂基板断面或いは、樹脂基材表面といえども、水の透過性を低下させるためにはある程度の厚みをもった金属酸化物或いは窒化物を含有する膜を形成する必要がある、好ましくは 100 nm 以上、更に好ましくは 200 nm 以上（好ましくは 1000 nm 以下）の膜厚を有する前記材料膜を少なくとも 1 層形成する必要がある。特に樹脂基板としてもちいる樹脂フィルムは 50 μm ～500 μm の厚みがあるため、該基板の断面（切断面）の面積は、本発明のプラズマ放電処理によって得られる膜の厚み（100 nm～1000 nm）に比べると大きい。

【0080】又、本発明において、前記金属酸化物或いは窒化物を含有する膜中の炭素含有率については特に選ばないが、可撓性をもたせるために柔軟性の高い炭素含有率が 0.2～5% の範囲にある金属酸化物或いは窒化物膜とすることが好ましい。

【0081】一方、封止膜の表面は比較的硬い膜であることが耐傷性を向上させるという観点からは好ましく、最表面の炭素含有率は 0.2% 以下であることが好ましい。従って、炭素含有率が 0.2～5% の範囲にある金属酸化物或いは窒化物膜の表面に炭素含有率の低い、より硬い膜を組み合わせることで、傷やクラック等が入り難くなると同時に、隣接して形成された膜厚の大きい、柔軟な膜の応力緩和により表面の膜も割れにくくなると同時に、水蒸気の透過を抑えることができ好ましい。表面に形成される膜の膜厚としては余り厚みがあると膜自体は柔軟性が低いのでクラックが入りやすいので 70 nm 以下の膜厚が好ましい。又、少なくとも 5 nm 以上ないと効果が少ない。

【0082】図 4 が、本発明で用いられる放電プラズマ処理をおこなうプラズマ製膜装置の一例であり、電極間に載置できない様な性状、例えば厚みのある基材 101 上に膜を形成する場合に、予めプラズマ状態にした反応性ガスをプラズマ風として基材上に噴射して薄膜を形成するためのものである。

【0083】図 4 のプラズマ製膜装置 100 において、35a は誘電体、35b は金属母材、105 は電源である。金属母材 35b に誘電体 35a を被覆した 2 つの電極（一方の電極はアースに接地される）のスリット状の放電空間に、上部から不活性ガス及び反応性ガスからなる混合ガスを導入し、電源 105 により高周波電圧を印加することにより放電空間で放電させ、反応性ガスをブ

ラズマ状態とし、該プラズマ状態の反応性ガスからなるプラズマ流を基材101上に噴射することにより基材101表面に反応性ガス由来の膜を形成する。

【0084】前記電極間には、高いプラズマ密度を得るため、高周波電圧で、ある程度大きな電力を供給することが好ましい。具体的には、100kHz以上150MHz以下の高周波の電圧を印加することが好ましく、200kHz以上であればより一層好ましい。又、電極間に供給する電力の下限値は、1W/cm²以上50W/cm²以下であることが好ましく、2W/cm²以上であ

ればより一層好ましい。

【0085】尚、電極における電圧の印加面積（cm²）は放電が起こる範囲の面積のことである。

【0086】又、電極間に印加する高周波電圧は、断続的なパルス波であっても、連続したサイン波であってもよいが、製膜速度が大きくなることから、サイン波であることが好ましい。

【0087】このような電極としては、前記のように金属母材上に誘電体を被覆したものであることが好ましい。いずれか一方の電極に誘電体を被覆すること、好ましくは、両方に誘電体を被覆することである。誘電体としては、非誘電率が6～45の無機物であることが好ましい。

【0088】電極の一方に誘電体を設置した場合の誘電体と電極の最短距離、上記電極の双方に固体誘電体を設置した場合の固体誘電体同士の距離としては、いずれの場合も均一な放電を行う観点から、0.5mm～20mmが好ましく、特に好ましくは1mm±0.5mmである。この電極間の距離は、電極周囲の誘電体の厚さ、印加電圧の大きさを考慮して決定される。

【0089】又、更に誘電体表面を研磨仕上げし、電極の表面粗さR_{max}（JIS B0601）を10μm以下にすることで誘電体の厚み及び電極間のギャップを一定に保つことができ放電状態を安定化出来る。更に、誘電体の熱収縮差や残留応力による歪みやひび割れをなくし、且つ、ノンポーラスな高精度の無機誘電体を被覆することで大きく耐久性を向上させることができる。

【0090】又、金属母材に対する誘電体被覆による電極製作において、前記のように、誘電体を研磨仕上げすることや、電極の金属母材と誘電体間の熱膨張の差をなるべく小さくすることが必要であるので、母材表面に、応力を吸収出来る層として泡混入量をコントロールして無機質の材料をライニングすることが好ましい。特に材質としては珪瑯等で知られる溶融法により得られるガラスであることがよく、更に導電性金属母材に接する最下層の泡混入量を20～30体積%とし、次層以降を5体積%以下とすることで、緻密且つひび割れ等の発生しない良好な電極ができる。

【0091】又、電極の母材に誘電体を被覆する別の方法として、セラミックスの溶射を空隙率10vol%以

下まで緻密に行い、更にゾルゲル反応により硬化する無機質の材料にて封孔処理を行うことがあげられる。ここでゾルゲル反応の促進には、熱硬化やUV硬化がよく、更に封孔液を希釈し、コーティングと硬化を逐次で数回繰り返すと、より一層無機質化が向上し、劣化のない緻密な電極ができる。

【0092】電極は、金属等の導電性母材35bに対しセラミックスを溶射後、無機材料を用いて封孔処理したセラミック被覆処理誘電体35aを被覆した組み合わせで構成されているものである。溶射に用いるセラミックス材としては、アルミナ・窒化珪素等が好ましく用いられるが、この中でもアルミナが加工しやすいので、更に好ましく用いられる。

【0093】或いは、金属等の導電性母材35bへライニングにより無機材料を設けたライニング処理誘電体35aを被覆した組み合わせから構成してもよい。ライニング材としては、珪酸塩系ガラス、硼酸塩系ガラス、リン酸塩系ガラス、ゲルマン酸塩系ガラス、亜テルル酸塩ガラス、アルミン酸塩系ガラス、バナジン酸塩ガラスが好ましく用いられるが、この中でもホウ酸塩系ガラスが加工しやすいので、更に好ましく用いられる。

【0094】金属等の導電性母材35bとしては、銀、白金、ステンレス、アルミニウム、鉄等の金属等が挙げられるが、加工の観点からステンレスが好ましい。

【0095】又、尚、本実施の形態においては、電極は冷却水による冷却手段を有していてもよい（不図示）。

【0096】又、放電時の高温による悪影響を抑制するため、表面処理（膜形成）しようとする基材の温度を常温（15℃～25℃）～200℃未満、更に好ましくは常温～100℃内で抑えられるように必要に応じて電極冷却ユニット（不図示）で冷却する。

【0097】図4の電源105などの本発明の膜の形成に用いるプラズマ製膜装置の電源としては、特に限定はないが、ハイデン研究所製インパルス高周波電源（連続モードで使用100kHz）、パール工業製高周波電源（200kHz）、パール工業製高周波電源（800kHz）、日本電子製高周波電源（13.56MHz）、パール工業製高周波電源（150MHz）等が使用出来る。

【0098】このようなプラズマ製膜装置を用い、本発明に係わる金属酸化物或いは窒化物を含有する封止膜を形成できる。

【0099】次いで、以下に、本発明に係わる有機EL表示素子を樹脂基板及び封止材から成る密閉容器中に封止する好適な例を説明する。

【0100】図5は、有機EL表示素子を樹脂基板及びシール材により密閉した有機EL表示装置の一例を示す断面図及び上面図である。この有機EL表示素子は透明な基板1および対向する基板4、更に有機EL表示素子の周囲を取り囲むように配置され該基板同士を接着し有

機E L表示素子を外気より遮断するシール材2とから構成され、E L表示素子積層体を外気から遮断するための密閉容器を構成している。透明な基板1及び基板4としては、ポリエステル、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルケトン等の樹脂からなるプラスチックシートであり、特に前記の封止膜を塗設していないものである。図では有機E L層を形成した基板面積を大きくしており、該基板上には内部に封止された有機E L表示素子の電極と外部との導通をとるためのリード線等のパターンが該密閉容器から外部にでるかたちで形成されている。

【0101】簡単に図5の構成について述べると、基板1上に形成された有機E L表示素子3は、まず、基板1上に、所望の電極物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を、 $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\text{nm}\sim 200\text{nm}$ の範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により陽極（アノード）が形成し、更に、陽極上に、ここでは図示していないが、正孔注入層、発光層、電子注入層等の材料からなる薄膜が形成され、更にこれらの上に、蒸着やスパッタリングなどの方法により陰極（カソード）等の薄膜を積層した構成となっている（図5においては詳しく図示されていない）。発光を透過させるためには、陽極又は陰極のいずれか一方が透明又は半透明である構成となっていればよい。

【0102】有機E L表示素子3の上面、図では、陰極の側に、基板4として、やはりポリエチレンテレフタレートフィルム等の樹脂基板が重ねられ、密閉は、対向基板4の下面（もう一方の基板1と向き合う面）の有機E L表示素子3の周囲を取り囲む様に基板の周辺部に塗布法や転写法等によって設けられたばね状のシール材2を介して基板4と透明基板1とが互いに貼り合わされることで行われる。前記リード線等により外部との接続のために基板1よりも基板4の面積は小さいものが選ばれている。シール材2は、熱硬化型エポキシ系樹脂、紫外線硬化型エポキシ系樹脂、または反応開始剤をマイクロカプセル化して加圧することにより反応が開始する常温硬化型エポキシ系樹脂等からなっている。この場合、シール材2の所定の箇所には空気逃げ用開口部等を設け（図省略）封止を完全にする。空気逃げ用開口部は、真空装置内において減圧雰囲気（真空度 1.33×10^{-2} MPa以下が好ましい）或いは窒素ガスまたは不活性ガス雰囲気中において、上記硬化型エポキシ系樹脂のいずれか、或いは紫外線硬化型樹脂等で封止される。

【0103】この場合のエポキシ系樹脂は、ビスフェノールA形、ビスフェノールF形、ビスフェノールAD形、ビスフェノールS形、キシレノール形、フェノールノボラック形、クレゾールノボラック形、多官能形、テトラフェニロールメタン形、ポリエチレングリコール形、ポリプロピレングリコール形、ヘキサジオール形、トリメチロールプロパン形、プロピレンオキサイド

ビスフェノールA形、水添ビスフェノールA形、またはこれらの混合物を主剤としたものである。シール材2を転写法により形成する場合には、フィルム化されたものが好ましい。

【0104】該対向基板4については、ガラス、樹脂、セラミック、金属、金属化合物、またはこれらの複合体等で形成してもよい。JIS Z-0208に準拠した試験において、その厚さが $1\mu\text{m}$ 以上で水蒸気透過率が $1\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{atm}\cdot 24\text{hr}$ (25°C) 以下であることが望ましく、これらの基材から選択してもよく、可換性のある樹脂基材を用いることが好ましい。

【0105】これらの有機E L表示装置において、基板の切断面に効率よく前記の金属酸化物或いは窒化物を含有する膜を形成するには、前記図4で表される装置をもちいて切断面に前記プラズマ状態の反応性ガスを含む混合ガス（プラズマ風）を噴射しなければ成らない。連続的にこれを行うには、図5の（a）に示したように、図4に示されるプラズマ製膜装置100を用いてプラズマ化した混合ガスを基板面に対し上方から噴射するのが好ましい。例えば、金属酸化物或いは窒化物を含有する膜を形成しようとする有機E L表示装置の幅より大きい電極幅（図の奥行き方向での幅）を有するプラズマ発生装置をもちい、電極又は処理しようとする有機E L表示装置をプラズマ製膜装置に対して相対的に移動させる（例えば有機E L装置をベルト等の搬送手段で矢印の方向に移動させる）ことで、噴射されたプラズマによって基板表面及び移動方向の切断面に表面加工（膜形成）を同時に行うことができる。又、必要であれば、更に処理しようとする表示装置のベルト上への配置を 90° （或いは必要なら 45° と細かくして実施する）回転させて、一回目にベルトの側面側であった断面を進行方向に向けた位置でもう一度搬送し、更に膜形成処理を実施することで、各基板断面に、又、基板表面にも同時に金属酸化物或いは窒化物を含有する膜を形成することができる。図5の（b）に基板表面及び切断面に膜形成をした有機E L表示装置を示した。

【0106】又、これらの有機E L表示装置は、図示されていないが、形成した透明電極及びアルミニウム陰極の一部をシール材の外側に端子として取り出せる構造になっており、該基板断面及び基板のその他の面に対して膜形成をおこなうことによって、該端子が被覆されてしまう形状となっている場合には、図5（a）及び（b）に示したような基板1上において、シール材の外側（従って、形成された密閉容器の外側）に引き出された端子及びリード線等について、封止膜形成後に、マスクを用いて、レジストを形成し、外部との接続をとるリード線又は端子部について、プラズマエッチング、或いは、RIE等の常法によってエッチングすることで金属酸化物或いは窒化物を含有する膜を除きリード線又は端子部分を露出させる必要がある。

【0107】又、これらの目的に適ったレジストとしては、例えば、ネガ型或いはポジ型の感光性樹脂がある。この上にマスクを重ね放射線を照射して、レジスト材料に必要な構造変化を起こさせフォトリソと同様のレジストパターンを形成させる。レジストパターンを形成後、酸化珪素或いは窒化物等の金属酸化物を含有する膜をエッチングで取り除去するには、ハロゲン化炭化水素等を用いたプラズマエッチング、反応性イオンエッチング(RIE)等を用いる。

【0108】又、リード線が基板から完全に引き出し線のかたちで引き出してある場合には特に基板表面からリード線或いは端子のパターンを露出させる必要はないので、そのまま、基板切断面や基板表面に封止膜を形成させることができる。

【0109】前記の如く、基板の一方の面及び両方の基板の四方の切断面、又、リード線等の形成された基板1の表面にプラズマ処理を行った後に、基板の反対側に、再度、前記プラズマ処理を行うことで、図5の(c)に示すように、表示装置の各面全面に完全に金属酸化物或いは窒化物を含有する膜を形成する。次いで、リード線を覆っている封止膜をプラズマエッチングにより除去し、基板1上のリード線又は端子の導電性パターンを露出させ、密閉容器の内部に有機EL表示素子を封止した有機EL表示装置を得ることができる。

【0110】図6にプラズマ製膜装置100を、処理しようとする有機EL表示装置の基板面に対し垂直な方向に対し2つそれぞれ θ 、 θ' という角度で配置した装置の一例を示す。この様な装置を用いることで、更に、該基板の切断面に効率よくプラズマ処理する方法を示す。 θ は5〜60度という角度が好ましい。この方法によれば、前記の方法に比べ、各面に、より均一に、プラズマ処理による金属酸化物或いは窒化物を含有する膜の形成が行える。

【0111】又、図7には、有機EL表示装置の基板断面にプラズマによる膜形成を効率よく行う装置の一例を示す。図2に示されるような金属酸化物或いは窒化物を含有する膜を有する複合樹脂基板を基板1及び4の両方に用いた場合、両基板面に対する処理を省略することができるので、基板断面にのみ金属酸化物或いは窒化物を含有する膜を形成すればよい。この場合、図7の(a)及びこれを上側からみた上面図を(b)に示すが、ベルトの両側に二つのプラズマ製膜装置100を、それぞれの2枚の電極板の間隙(プラズマ流が噴射される)がベルトと平行になるように配置し、該装置の2枚の電極板の間隙(プラズマ流が噴射される)に沿ってプラズマ流が丁度基板の切断面に噴射されるようベルトを移動させ、表示装置を搬送して(矢印Cで示す方向に)両切断面に膜形成をおこなうことで、有機EL表示素子を封じ込めることができる。

【0112】又、金属酸化物或いは窒化物を含有する膜

を、樹脂基板を用いて形成した密閉容器の断面に形成する場合には、予め樹脂基板の切断面をテーパを形成するように(θ としては5〜60度が好ましい)切断した基板を用いて有機EL表示素子を密閉し、有機EL表示装置を形成すれば(図8)、図5に示すように上方からプラズマを噴射する際に効率的に基板の切断面に膜形成が行える。勿論、図6と同様に2つのプラズマ製膜装置を用いてもよい。

【0113】本発明に係わる金属酸化物或いは窒化物を含有する膜は、水分の透過性を小さくするためにはある程度の厚みを有していることが必要であり、前記のように、水蒸気の透過を低下させるため100nm以上の厚みを有する金属酸化物或いは窒化物の膜及びこれよりも膜厚の小さい、即ち70nmを越えない膜であって、スリ傷等に強い、比較的硬い、即ち、炭素含有率の低い金属酸化物或いは窒化物を含有する膜を、その上に最表面層として形成することが好ましい。100nm以上の厚みを有する金属酸化物或いは窒化物の膜については、折り曲げ等に強い、ある程度柔軟性を有する膜、即ち、炭素含有率が0.2〜5%の範囲にある金属酸化物或いは窒化物を含有する膜であることが好ましい。それにより、膜剥がれやクラックの発生を抑え、且つ、表面に傷等のつきにくい水分の透過性の低い封止膜が得られる。

【0114】従って、上記のプラズマ処理によって形成される水の透過性の低い金属酸化物或いは窒化物を含有する膜の形成は、それぞれ形成条件を変えて少なくとも2段階で行われることが好ましい。

【0115】又、これらの膜は必ずしも、1層ずつである必要はなく、表面層が、比較的硬い、即ち、炭素含有率の低い金属酸化物或いは窒化物を含有する膜であればよく、これら二種の層が交互に配置されていてもよい。

【0116】従って、本発明は別の観点からみると、樹脂フィルムを基材とした、複合的な膜の積層体からなる水の透過性を抑えた樹脂基板であり、有機EL表示装置や各種の電子デバイス用の基板として好適に用いることができるものである。

【0117】即ち、本発明の一態様は、金属酸化物又は窒化物を含有し、炭素含有率が0.2%以下であり、膜厚が70nmを越えない膜及び金属酸化物又は窒化物を含有し、膜厚が100nm以上である少なくとも一層の膜を積層したことを特徴とする水分の封止膜である。

【0118】本発明に係わるこれらの水分の透過性が低い金属酸化物を含有する膜を用いた封止法によって、樹脂基材の特徴である可撓性を維持しつつ、樹脂基材中の水分や外部から樹脂基材を透過して浸透する水蒸気等の水分を遮断できるため、封止された内部空間を低湿度に保つことができ、有機エレクトロルミネッセンス表示素子としての寿命を非常に高めることが出来る。

【0119】次いで、本発明にかかわるこれらの封止膜により封止される有機エレクトロルミネッセンス表示素

子について説明する。

【0120】本発明において有機エレクトロルミネッセンス表示素子（有機EL表示素子とも表記する）は、陽極と陰極の一对の電極の間に発光層を挟持する構造をとる。本明細書でいう発光層は、広義の意味では、陰極と陽極からなる電極に電流を流した際に発光する層のことを指す。具体的には、陰極と陽極からなる電極に電流を流した際に発光する有機化合物を含有する層のことを指す。本発明に係わる有機EL表示素子は、必要に応じ発光層の他に、正孔注入層、電子注入層、正孔輸送層および電子輸送層を有していてもよく、陰極と陽極で挟持された構造をとる。また、保護層を有していても良い。

【0121】具体的には、

(i) 陽極／発光層／陰極

(ii) 陽極／正孔注入層／発光層／陰極

(iii) 陽極／発光層／電子注入層／陰極

(iv) 陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極

(v) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極

などの構造がある。

【0122】さらに、電子注入層と陰極との間に、陰極バッファ層（例えば、フッ化リチウム、等）を挿入しても良い。また、陽極と正孔注入層との間に、陽極バッファ層（例えば、銅フタロシアニン、等）を挿入しても良い。

【0123】上記発光層は、発光層自体に、正孔注入層、電子注入層、正孔輸送層および電子輸送層等を設けてもよい。即ち、発光層に（1）電界印加時に、陽極又は正孔注入層により正孔を注入することができ、かつ陰極又は電子注入層より電子を注入することができる注入機能、（2）注入した電荷（電子と正孔）を電界の力で移動させる輸送機能、（3）電子と正孔の再結合の場を発光層内部に提供し、これを発光につなげる発光機能、のうちの少なくとも1つ以上の機能を有してもよく、この場合は、発光層とは別に正孔注入層、電子注入層、正孔輸送層および電子輸送層の少なくとも1つ以上は設ける必要がなくなることになる。また、正孔注入層、電子注入層、正孔輸送層および電子輸送層等に発光する化合物を含有させることで、発光層としての機能を付与させてもよい。尚、発光層は、正孔の注入されやすさと電子の注入されやすさに違いがあってもよく、また、正孔と電子の移動度で表される輸送機能に大小があってもよいが、少なくともどちらか一方の電荷を移動させる機能を有するものが好ましい。

【0124】この発光層に用いられる発光材料の種類については特に制限はなく、従来有機EL表示素子における発光材料として公知のものをを用いることができる。このような発光材料は主に有機化合物であり、所望の色調により、例えば、Macromol. Symp. 125 巻17頁から26頁に記載の化合物が挙げられる。

【0125】発光材料は発光性能の他に、正孔注入機能や電子注入機能を併せ持っていても良く、正孔注入材料や電子注入材料の殆どが発光材料としても使用できる。

【0126】発光材料はp-ポリフェニレンビニレンやポリフルオレンのような高分子材料でも良く、さらに前記発光材料を高分子鎖に導入した、または前記発光材料を高分子の主鎖とした高分子材料を使用しても良い。

【0127】また、発光層にはドーバント（ゲスト物質）を併用してもよく、有機EL表示素子のドーバントとして使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

【0128】ドーバントの具体例としては、例えばキナクリドン、DCM、クマリン誘導体、ローダミン、ルブレン、デカシクレン、ピラゾリン誘導体、スクアリウム誘導体、ユーロピウム錯体等がその代表例として挙げられる。また、イリジウム錯体（例えば特開2001-247859号明細書に挙げられるもの、あるいはWO0070655号明細書16～18ページに挙げられるような式で表される例えばトリス（2-フェニルピリジン）イリジウム等）やオスミウム錯体、あるいは2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチル-21H, 23H-ポルフィリン白金錯体のような白金錯体もドーバントとして挙げられる。

【0129】上記材料を用いて発光層を形成するには、例えば蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法などの公知の方法により薄膜化することにより形成する方法があるが、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで、分子堆積膜とは、上記化合物の気相状態から沈着され形成された薄膜や、該化合物の熔融状態又は液相状態から固体化され形成された膜のことである。通常、この分子堆積膜はLB法により形成された薄膜（分子累積膜）と凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区別することができる。

【0130】また、この発光層は、特開昭57-51781号に記載されているように、樹脂などの結着材と共に上記発光材料を溶剤に溶かして溶液としたのち、これをスピンコート法などにより薄膜化して形成することができる。このようにして形成された発光層の膜厚については特に制限はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、通常は5nm～5μmの範囲である。

正孔注入層の材料である正孔注入材料は、正孔の注入、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。この正孔注入材料としては、例えばトリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ボリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合

体、また導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマーなどが挙げられる。正孔注入材料としては、上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物、芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

【0131】上記芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノフェニル; N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン(TPD); 2, 2-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)プロパン; 1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン; N, N, N', N'-テトラ-*p*-トリル-4, 4'-ジアミノビフェニル; 1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン; ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン; ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)フェニルメタン; N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4, 4'-ジアミノビフェニル; N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル; 4, 4'-ビス(ジフェニルアミノ)ビフェニル; N, N, N-トリ(*p*-トリル)アミン; 4-(ジ-*p*-トリルアミノ)-4'-[4-(ジ-*p*-トリルアミノ)スチリル]スチルベン; 4-N, N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン; 3-メトキシ-4'-N, N-ジフェニルアミノスチルベンゼン; N-フェニルカルバゾール、さらには、米国特許第5, 061, 569号に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有するもの、例えば4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(NPD)、特開平4-308688号に記載されているトリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された4, 4', 4"-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミン(MTDATA)などが挙げられる。

【0132】また、*p*-型-Si、*p*-型-SiCなどの無機化合物も正孔注入材料として使用することができる。この正孔注入層は、上記正孔注入材料を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法などの公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。正孔注入層の膜厚については特に制限はないが、通常は5nm~5μm程度である。この正孔注入層は、上記材料の一種又は二種以上からなる一層構造であってもよく、同一組成又は異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。

【0133】電子注入層は、陰極より注入された電子を

しては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。この電子注入層に用いられる材料(以下、電子注入材料という)の例としては、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキソド誘導体、ナフタレンペリレンなどの複素環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体などが挙げられる。また、特開昭59-194393号公報に記載されている一連の電子伝達性化合物は、該公報では発光層を形成する材料として開示されているが、本発明者らが検討の結果、電子注入材料として用いることが分かった。さらに、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子注入材料として用いることができる。また、8-キノリノール誘導体の金属錯体、例えばトリス(8-キノリノール)アルミニウム(Alq)、トリス(5, 7-ジクロロ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5, 7-ジブromo-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)亜鉛(Znq)など、及びこれらの金属錯体の中心金属がIn、Mg、Cu、Ca、Sn、Ga又はPbに置き替わった金属錯体も電子注入材料として用いることができる。その他、メタルフリー若しくはメタルフタロシアニン、又はそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基などで置換されているものも電子注入材料として好ましく用いることができる。また、発光層の材料として例示したジスチリルピラジン誘導体も電子注入材料として用いることができるし、正孔注入層と同様に*n*-型-Si、*n*-型-SiCなどの無機半導体も電子注入材料として用いることができる。

【0134】この電子注入層は、上記化合物を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法などの公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。電子注入層としての膜厚は特に制限はないが、通常は5nm~5μmの範囲で選ばれる。この電子注入層は、これらの電子注入材料一種又は二種以上からなる一層構造であってもよいし、あるいは同一組成又は異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。

【0135】さらに、陽極と発光層または正孔注入層の間、および、陰極と発光層または電子注入層との間にはバッファ層(電極界面層)を存在させてもよい。

【0136】バッファ層とは、駆動電圧低下や発光効率向上のために電極と有機層間に設けられる層のこと、で、「有機EL素子とその工業化最前線(1998年11月30日 エヌ・ディー・エス社発行)」の第2編第2章「電極材料」(第123頁~第166頁)に詳細に

記載されており、陽極バッファ層と陰極バッファ層とがある。

【0137】陽極バッファ層は、特開平9-45479号、同9-260062号、同8-288069号等にもその詳細が記載されており、具体例として、銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニンバッファ層、酸化バナジウムに代表される酸化物バッファ層、アモルファスカーボンバッファ層、ポリアニリン（エメラルディン）やポリチオフェン等の導電性高分子を用いた高分子バッファ層等が挙げられる。

【0138】陰極バッファ層は、特開平6-325871号、同9-17574号、同10-74586号等にもその詳細が記載されており、具体的にはストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属バッファ層、フッ化リチウムに代表されるアルカリ金属化合物バッファ層、フッ化マグネシウムに代表されるアルカリ土類金属化合物バッファ層、酸化アルミニウムに代表される酸化物バッファ層等が挙げられる。

【0139】上記バッファ層はごく薄い膜であることが望ましく、素材にもよるが、その膜厚は0.1~10

nmの範囲が好ましい。
【0140】さらに上記基本構成層の他に必要に応じてその他の機能を有する層を積層してもよく、例えば特開平11-204258号、同11-204359号、および「有機EL素子とその工業化最前線（1998年11月30日 エヌ・ティー・エス社発行）」の第237頁等に記載されている正孔阻止（ホールブロック）層などのような機能層を有していても良い。

【0141】バッファ層は、陰極バッファ層または陽極バッファ層の少なくとも何れか1つの層内に本発明の化合物の少なくとも1種が存在して、発光層として機能してもよい。

【0142】有機EL表示素子における陽極は、仕事関数の大きい（4 eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAuなどの金属、CuI、インジウムチンオキシド（ITO）、SnO₂、ZnOなどの導電性透明材料が挙げられる。

【0143】上記陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は（100 μm以上程度）、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、陽極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10 nm~1 μm、好ましくは10 nm~200 nmの範囲で選ばれ

る。

【0144】有機EL表示素子の陰極としては、仕事関数の小さい（4 eV以下）金属（電子注入性金属と称する）、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム（Al₂O₃）混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属などが挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化などに対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えばマグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム（Al₂O₃）混合物、リチウム/アルミニウム混合物などが好適である。上記陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましく、膜厚は通常10 nm~1 μm、好ましくは50~200 nmの範囲で選ばれる。なお、発光を透過させるため、有機EL表示素子の陽極又は陰極のいずれか一方が、透明又は半透明であれば発光効率が向上し好都合である。

【0145】以下に、樹脂フィルム等の樹脂基板を用いて、密閉容器中に封止する、本発明に係わる陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極からなる有機EL表示素子の好適な例を説明する。

【0146】図9は、基板1上に有機EL表示素子3が形成された本発明の有機EL表示装置の一例を示す断面図である。基板1は、前記のポリエステル、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルケトン等の樹脂からなるシート基材でも、又、該基材上に金属酸化物又は窒化物を含有する複数の膜を封止膜として有する図1に示した本発明に係わる基板であってもよい。

【0147】まず、該基板1上には複数の陽極（アノード）301が互いに平行して設けられている。所望の電極物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を、1 μm以下、好ましくは10 nm~200 nmの範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陽極（アノード）301を作製する。有機EL表示素子における陽極としては、仕事関数の大きい（4 eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物、具体例としてはAuなどの金属、CuI、インジウムチンオキシド（ITO）、インジウムジnkオキシド（IZO）、SnO₂、ZnOなどの導電性透明材料が用いられる。

【0148】次に、この上に有機EL層302を形成する。即ち、ここで図示していないが、正孔注入層、発光層、電子注入層等の前記各材料からなる有機EL層薄膜を形成させる。

【0149】次いで、上記有機EL層302上には、前述のような物質から選ばれる陰極（カソード）303を、蒸着やスパッタリングなどの方法により薄膜を形成させることにより作製する。なお、前述の如く、発光を透過させるためには、有機EL表示素子の陽極又は陰極のいずれか一方が透明又は半透明であれば発光効率が向上し好都合である。

【0150】有機EL層302の各層の作製方法としては、前記の如くスピンコート法、キャスト法、蒸着法などがあるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくいなどの点から、真空蒸着法が好ましい。薄膜化に、真空蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は、使用する化合物の種類、分子堆積膜の目的とする結晶構造、会合構造などにより異なるが、一般にボート加熱温度50～450℃、真空度 10^{-6} ～ 10^{-3} Pa、蒸着速度0.01～50nm/秒、基板温度-50～300℃、膜厚5nm～5μmの範囲で適宜選ぶことが望ましい。

【0151】これらの層の形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、1μm以下好ましくは50～200nmの範囲の膜厚になるように、例えば蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陰極を設けることにより、所望の有機EL表示素子が得られる。

【0152】この有機EL表示素子3の積層体の作製は、一回の真空引きで一貫して正孔注入層から陰極まで作製するのが好ましいが、作製順序を逆にして、陰極、電子注入層、発光層、正孔注入層、陽極の順に作製することも可能である。このようにして得られた有機EL表示素子に、直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として電圧5～40V程度を印加すると、発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れずに発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加する場合には、陽極が+、陰極が-の状態になったときのみ発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

【0153】又、陰極（カソード）303を含む有機EL表示素子3の表面全体には、保護膜を設けてもよい。例えば、無機保護膜は、 CeO_2 中に SiO_2 を分散したものからなっている。無機保護膜5の形成は、スパッタリング法、イオンプレーティング法、蒸着法等によって行い、膜厚は1～100000Å好ましくは500～10000Åとする。この場合、無機保護膜の形成は、陰極（カソード）303を形成した後、大気中に戻すことなく真空中で連続して形成するか、或いは窒素ガスまたは不活性ガス雰囲気中での搬送が可能な搬送系で搬送して再度真空中において形成することができる。

【0154】陰極（カソード）303の上面には、対向する基板4が重ねられ、これにより有機EL表示素子は外部から遮断・封止される。基板4には、予め水分の透過性の低い金属酸化物又は窒化物を含有する膜が等が形成されていても勿論構わない。

【0155】外部からの遮断・封止は、基板4の基板1と向き合う面の周辺部に塗布法や転写法等によって設けられたばね状のシール材2を介して対向基板と透明基板1とが互いに貼り合わされることで行われる。シール材2は、熱硬化型エポキシ系樹脂、紫外線硬化型エポキシ系樹脂、または反応開始剤をマイクロカプセル化して加圧することにより反応が開始する常温硬化型エポキシ系樹脂等からなっている。この場合、シール材2の所定の箇所には空気逃げ用開口部等を設け（図省略）封止を完全にする。空気逃げ用開口部は、真空装置内において減圧雰囲気（真空度 1.33×10^{-2} MPa以下が好ましい）或いは窒素ガスまたは不活性ガス雰囲気中において、上記硬化型エポキシ系樹脂のいずれか、或いは紫外線硬化型樹脂等で封止される。

【0156】この場合のエポキシ系樹脂は、ビスフェノールA形、ビスフェノールF形、ビスフェノールAD形、ビスフェノールS形、キシレノール形、フェノールノボラック形、クレゾールノボラック形、多官能形、テトラフェニロールメタン形、ポリエチレングリコール形、ポリプロピレングリコール形、ヘキサジオール形、トリメチロールプロパン形、プロピレンオキサイドビスフェノールA形、水添ビスフェノールA形、またはこれらの混合物を主剤としたものである。シール材を転写法により形成する場合には、フィルム化されたものが好ましい。

【0157】対向する基板4については、ガラス、樹脂、セラミック、金属、金属化合物、またはこれらの複合体等で形成してもよい。JIS Z-0208に準拠した試験において、その厚さが1μm以上で水蒸気透過率が $1\text{g/m}^2 \cdot \text{latm} \cdot 24\text{hr}$ （25℃）以下であることが望ましく、これらの基材から選択してもよいが、前記封止膜を有するものが好ましく、又、可撓性のある樹脂基材を用いることが好ましい。

【0158】尚、該シール材は、透明電極及びアルミニウム陰極の一部を端子及びリード線として取り出せる構造になっている必要がある。前記図9においても、基板上に設けられた陽極（アノード）301、又、これらの陽極と有機EL層302を挟んでその上に形成された陰極用物質の薄膜パターンからなる陰極303から、シール材を通して封止された密閉容器からシール材を通して外部に導通をとるための端子及びリード線が形成されこれが取り出せる構造となっているが、図9においては省略されている。

【0159】又、本発明において、水分を吸収する、或いは水分と反応する材料（例えば酸化バリウム等）等を

上記基板に層形成して密閉容器内に封入することもできる。

【0160】以上のように構成された有機EL表示装置では、透明基板1と対向基板4とを枠状のシール材2を介して互いに貼り合わせているので、これらにより、有機EL表示素子を完全に密閉する容器を形成し、これに前記金属酸化物及び窒化物を含有する膜を形成することで、対向基板4およびシール材2によって透明基板1上に設けられた、陽極（アノード）301、陰極（カソード）303等を含む有機EL表示素子を外部から完全に封止することができ、特に基板の切断面からの水分の浸透も抑えられ、内部を低湿度の状態に維持でき、有機EL表示装置の耐湿性がより一層向上し、ダークスポットの発生、成長をより一層抑制することができる。

【0161】尚、本発明の基材及び上記有機EL表示素子を封入する前記構成は本発明の1つの態様であり、有機EL表示素子構成及び本発明の基材を含めた構成はこれらに限られるものではない。

【0162】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが本発明はこれにより限定されるものではない。

【0163】実施例1

以下に示す各基板を作製した。以下に示す例では、プラズマ放電処理を行う場合、図4に示すプラズマ製膜装置100を用い、プラズマ発生には、日本電子（株）製高周波電源JRF-10000を電源に用いた。又、ステンレス製の電極母材を用い、これに対しセラミックス（アルミナ）を溶射後、無機材料を用いて封孔処理したアルミナ被覆処理誘電体を被覆し電極としたものを用いた。反応性ガスは以下の組成のガスを用いた。

【0164】（酸化珪素膜形成用反応性ガス）

不活性ガス：アルゴン98.25体積%

反応性ガス1：水素ガス1.5体積%

反応性ガス2：テトラメトキシシラン蒸気（アルゴンガスにてバブリング）0.25体積%

（基板A）厚さ100 μ mのPETフィルムの片面に前記プラズマ製膜装置を用い、電源は日本電子（株）製高周波電源JRF-10000を用いて、周波数13.56MHzの電圧で、且つ、20W/cm²の電力を供給して、プラズマ発生させた。発生させたプラズマ流をフィルム表面に噴射し、酸化珪素の膜11aを500nmの厚みになるまで形成し基板Aを得た。

【0165】（基板K）前記基板Aの上に、前記のプラズマ放電装置100を用い、日本電子（株）製高周波電源JRF-10000を用いて周波数13.56MHzの電圧で、且つ、40W/cm²の電力を供給して、プラズマ発生させ、発生させたプラズマ流をフィルム表面に噴射し、更に酸化珪素の膜11bを70nmの厚みで形成し基板Kを得た。

【0166】基板Kにおいては、最表面層の形成時に印

加する高周波の供給電力を変更して、炭素含有率を隣接する酸化珪素層よりも小さい値（0.1%）となるようにした。

【0167】上記の各基板の酸化珪素膜の炭素含有率を、それぞれ膜を形成した段階でそれぞれ、XPS表面分析装置を用いて測定した。XPS表面分析装置は、特に限定されるものではなく、いかなる機種も使用することが出来るが、本実施例においては、VGサイエンティフィックス社製ESCALAB-200Rを用いた。X線アノードにはMgを用い、出力600W（加速電圧15kV、エミッション電流40mA）で測定した。エネルギー分解能は、清浄なAg3d5/2ピークの半値幅で規定したとき、1.5~1.7eVとなるように設定した。測定を行う前に、汚染による影響を除くために、薄膜の膜厚の10~20%の厚さに相当する表面層をエッチング除去する必要がある。表面層の除去には、希ガスイオンが利用できるイオン銃を用いることが好ましく、イオン種としては、He、Ne、Ar、Xe、Krなどが利用できる。本測定においては、Arイオンエッチングを用いて表面層を除去した。

【0168】先ず、結合エネルギー0eVから1100eVの範囲を、データ取り込み間隔1.0eVで設定し、如何なる元素が検出されるかを求めた。次に、検出された、エッチングイオン種を除く全ての元素について、データの取り込み間隔を0.2eVとして、その最大強度を与える光電子ピークについてナロースキャンを行い、各元素のスペクトルを予定した。得られたスペクトルは、測定装置、或いは、コンピュータの違いによる含有率算出結果の違いをなくすために、VAMAS-SCA-JAPAN製のCOMMON DATA PROCESSING SYSTEM（Ver. 2.3以降が好ましい）上に転送した後、同プログラムで処理を行い、炭素含有率の値を原子数濃度（atomic concentration）として求めた。

【0169】又、定量処理を行う前に、各元素についてCount Scaleのキャリブレーションを行い、5ポイントのスミージング処理を行った。定量処理では、バックグラウンドを除去したピークエリア強度（cps* μ eV）を用いた。バックグラウンド処理には、Shirleyによる方法を用いた。Shirley法については、D. A. Shirley, Phys. Rev., B5, 4709（1972）を参考にすることが出来る。

【0170】基板A及びKについて、下記の耐傷性試験を行った結果を表1に示す。

《耐傷性の測定》1 \times 1cmの面にスチールウールを貼り付けたプローブを、各基板の薄膜面に250gの荷重をかけて押し付け10回往復運動させた後、スリ傷のいる本数を測定した。

【0171】

【表1】

基板	第一層(11b)			第二層(11a)			耐傷性試験結果
	金属酸化物	膜厚 (nm)	炭素含有率 (%)	金属酸化物	膜厚 (nm)	炭素含有率 (%)	
A	SnO ₂	500	0.2				5
K	SnO ₂	500	0.2	SiO ₂	70	0.1	—

【0172】最表面に炭素含有率が0.2%の、500 nmの膜厚を有する酸化珪素膜のみを有する基板に比べ、最表面に炭素含有率がこれより小さい酸化珪素膜を更に形成した基板は耐傷性に優れることがわかる。

【0173】実施例2

有機EL表示装置の作製

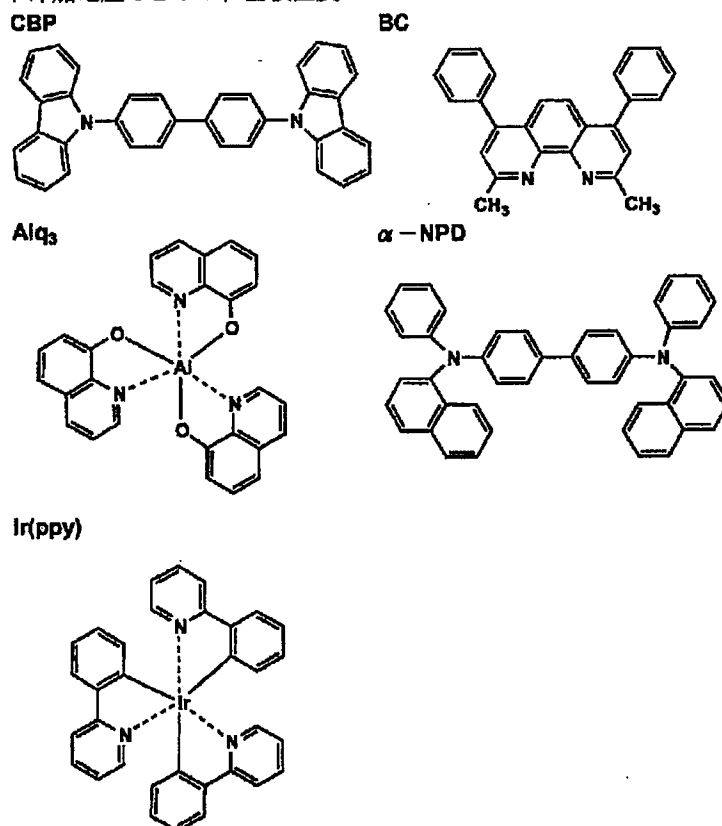
図10の(a)に断面図を示したような有機EL表示装置1を作製した。まず、実施例1で作製した基板Kを基板1として用いて、基板Kの酸化珪素膜11a及び11bを有する面と反対側の面上にスパッタリングターゲットとして酸化インジウムと酸化亜鉛との混合物(Inの原子比 $In/(In+Zn)=0.80$) からなる焼結体を持ち、DCマグネトロンスパッタリング法にて透明導電膜であるIZO(Indium Zinc Oxide)膜を形成した。即ち、スパッタリング装置の真空装置内を 1×10^{-3} Pa以下にまで減圧し、アルゴンガスと酸素ガスとの体積比で1000:2.8の混合ガスを真空装置内が 1×10^{-1} Paになるまで真空装置内に導入した後、ターゲット印加電圧420V、基板温度*

*60℃でDCマグネトロ法にて透明導電膜であるIZO膜を厚さ250nm形成した。このIZO膜に、パターニングを行い陽極(アノード)301とした後、この透明導電膜を設けた透明支持基盤をi-プロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。

【0174】この陽極301となる透明導電膜上に方形穴あきマスクを介して真空蒸着法により、有機EL層302を、 α -NPD層(膜厚25nm)、CBPとIr(ppy)の蒸着速度の比が100:6の共蒸着層(膜厚35nm)、BC層(膜厚10nm)、Alq₃層(膜厚40nm)、フッ化リチウム層(膜厚0.5nm)を順次積層することで形成した(図10には詳細に示していない)。更に別のパターンが形成されたマスクを介して、膜厚100nmのアルミニウムからなる陰極(カソード)303を形成した。

【0175】

【化5】



【0176】このように得られた積層体に、乾燥窒素気流下、更に基板4として基板Kを封止膜11a及び11

bが、表面になるよう重ねあわせ、有機EL表示素子を封止した。

【0177】基板4の基板1と向き合う面に、重ね合わされたときに有機EL層の周囲を取り囲むように（塗布法や転写法等によって）設けられたばね状のシール材2によって、基板1及び4を貼り合わせ、有機EL表示素子3を内部空間に封止した。シール材としては光硬化型接着剤（東亜合成社製ラックストラックLC0629B）を使用した。有機EL表示装置1は、シール材の外側の基板1上に、透明電極及びアルミニウム陰極の一部と導通するリード線及び端子が引き出された構造になっている。この様にして有機EL表示装置1を作製した（図10の（a））。

【0178】次に、プラズマ製膜装置を2つ用いた図7で示した方法により（それぞれの装置を図7におけるθでそれぞれ45度とし）、各プラズマ製膜装置をそれぞれ基板Aを作製したときと同じ条件でプラズマ流を形成し、噴射して、作製した有機EL装置1をベルトで搬送しつつ、有機EL表示装置1の基板1及び基板4の、プラズマ製膜装置の側2つの断面、シール材の表面及び基板1のシール材の外側の表面に、酸化珪素膜を形成した。次いで、有機EL表示装置をベルトの移動方向に対し、90度回転させて設置位置を変更し、同様に未処理の切断面、シール材の表面及び基板1のシール材の外側の表面に等に酸化珪素膜を更に形成させた。搬送の時間を調整し、形成した酸化珪素膜の膜厚が500nmとなるようにした。

【0179】次いで同じ装置を用い、プラズマ発生条件を基板Kの最表面の酸化珪素膜11bを形成したときと同じ条件で、更に各切断面等に厚み70nmの酸化珪素膜を形成し、有機EL表示装置の上下の各面及び4つの側面（切断面）全てに酸化珪素膜11a及び11bを形成し、有機EL表示装置2を作製した（図10の（b）で示す）。

【0180】尚、有機EL表示装置1の基板1のシール材の外側の、電極に導通する端子及びリード線パターンを有する領域にレジスト材料としてエッチングレジストER-235N（東洋紡製）を適用し、透明電極及びアルミニウム電極に導通する端子及びリード線パターンマスクを介して露光し、該端子及びリード線パターン以外の部分に、常法によりレジストを形成した後、やはり常法によりC₄F₈を主体とした材料ガスを用いてプラズマエッチングすることにより端子及びリード線部分を露出させるようにした。

【0181】これら二つの有機EL表示装置1及び2について、以下の評価を行った。

《評価項目1》封入直後に表示部の50倍の拡大写真を撮影した。80℃、相対湿度80%の条件下で、300時間保存後50倍の拡大写真を撮影し観察されたダークスポットの面積増加率を評価した。

【0182】《評価項目2》封入直後に50倍の拡大写真を撮影した。表示素子を45°に折り曲げて元に戻す

折り曲げ試験を1000回繰り返した後に、評価項目1と同様の保存試験を行いダークスポット面積の増加率を評価した。

【0183】面積増加率は評価項目1及び2とも以下の基準で評価した。これらの拡大写真を比較し、保存後のダークスポットの面積の増加率を有機EL表示装置1を100として有機EL表示装置2について評価したところ、10%未満であり、これらの結果から、二つの封止膜を有する樹脂基板（基板K）及びシール材によって形成した密閉容器の周囲の切断面に酸化珪素の膜を形成し、周囲を完全に酸化珪素膜で覆った有機EL表示装置2は、上下の基板面のみに酸化珪素膜を形成した、基板Kを用いた有機EL表示装置1に比べて、ダークスポットの面積増加率が小さいことが明らかである。特に、表示装置周囲の部分にダークスポットの増加が顕著であった。又、折り曲げ試験を繰り返した場合には、更にその差が顕著であった。

【0184】本実施例には、表示素子内に水分を吸着或いは水分と反応する材料（例えば酸化バリウム）を封入しなかったが、これらの材料を表示素子内に封入することを妨げるものではない。

【0185】実施例3

実施例2の有機EL表示装置1と同様に、但し、基板1及び4として基板Kの代わりに厚さ100μmのポリエチレンテレフタレートフィルムを用いて、二つのポリエチレンテレフタレートフィルム及びシール材によって4方が密閉された容器中に有機EL表示素子を封止した、図5の（a）と同様な有機EL表示装置を作製した。これに同様に、図6で示されるように、図4のプラズマ製膜装置100を2つ用い、電源としては、日本電子（株）製高周波電源JRF-10000を、又、電極としては、母材がステンレス、これにセラミックス（アルミナ）を溶射、無機材料を用い封孔処理したアルミナ被覆処理誘電体で被覆した電極をもちい、反応性ガスとしては、以下の組成のガスを用い、周波数13.56MHzの電圧で、且つ、20W/cm²の電力を供給して、プラズマ発生させ、同様にして図11の（a）で示されるような基板面及び四方の断面に同時に500nmの膜厚の酸化スズ膜11aを形成した。

【0186】（酸化スズ膜形成用反応性ガス）

不活性ガス：アルゴン98.25体積%

反応性ガス1：水素ガス1.5体積%

反応性ガス2：ジブチルスズジアセテート0.25体積%（60℃に加熱した液体にアルゴンガスをバブリング）

更に、同じ装置で、プラズマ放電装置の条件を同時に変え、前記基板Kの第2層目の膜形成をおこなったときの条件と同じ条件、即ち、周波数（13.56MHz）で、且つ、（40W/cm²）の電力を供給して酸化珪素の膜11bを70nmの厚みで形成した（図11の

(b))。

【0187】次いで、同じ装置で、反対側の基板面に、上記の基板及び及び四方の切断面に形成したものと同一500nmの酸化スズ膜11aをそして70nmの酸化珪素膜11bをそれぞれ前記と同じ条件で、連続的に形成して、密閉容器の表面が、完全に酸化スズ膜及び酸化珪素膜からなる封止膜で覆われた有機EL表示装置3を作製した(図11の(c))。この有機EL表示装置3につき、前記同様の評価を行ったところ、有機EL表示装置2と同様に、ダークスポットの面積増加率が小さい(5%以下)又、折り曲げ試験を繰り返した場合にもダークスポットの発生は少ないことが確認された。

【0188】

【発明の効果】有機EL表示素子等の各種電子デバイスを密閉・封止して、水分の影響から保護する優れた方法が得られ、又、該方法により耐傷性に優れた長寿命な有機EL表示装置を得ることができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】封止膜を形成した樹脂基板を示す図である。

【図2】有機EL表示素子を密閉容器内に封止した有機EL表示装置の一例を示す図である。

【図3】有機EL表示素子を密閉容器内に封止した有機EL表示装置の別の一例を示す図である。

【図4】プラズマ製膜装置の一例を示す図である。

【図5】有機EL表示素子を密閉した有機EL表示装置*

*の一例を示す断面図及び上面図である。

【図6】プラズマ製膜装置を2つ配置した装置の一例を示す図である。

【図7】有機EL表示装置の基板断面に膜形成を効率よく行う装置の一例を示す図である。

【図8】切断面をテーパを形成するように切断した基板を用いて有機EL表示素子を密閉した有機EL表示装置の一例を示す図である。

【図9】有機EL表示装置の一例を示す断面図である。

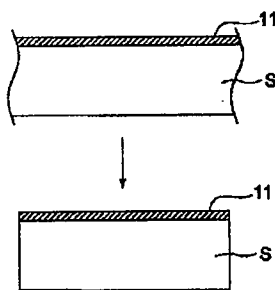
【図10】作製した有機EL表示装置の断面図である。

【図11】作製した有機EL表示装置の断面図である。

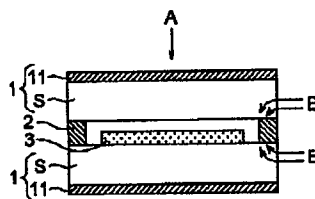
【符号の説明】

- 1, 4 基板
- 2 シール材
- 3 有機EL表示素子
- 301 陽極
- 302 有機EL層
- 303 陰極
- 100 プラズマ製膜装置
- 101 基材
- 105 電源
- 35a 誘電体
- 35b 金属母材
- S 樹脂基板
- 11, 11a, 11b, 12 封止膜

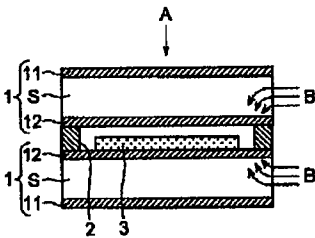
【図1】



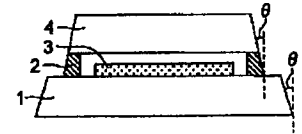
【図2】



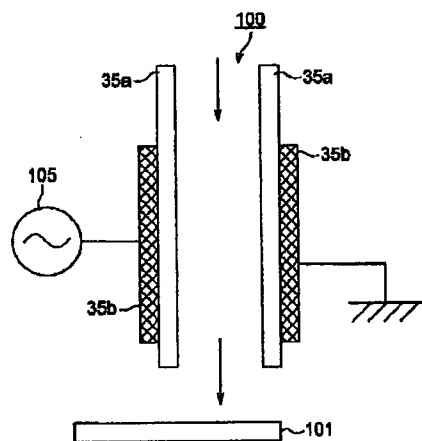
【図3】



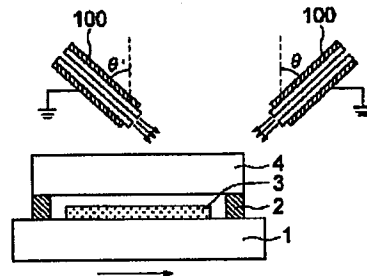
【図8】



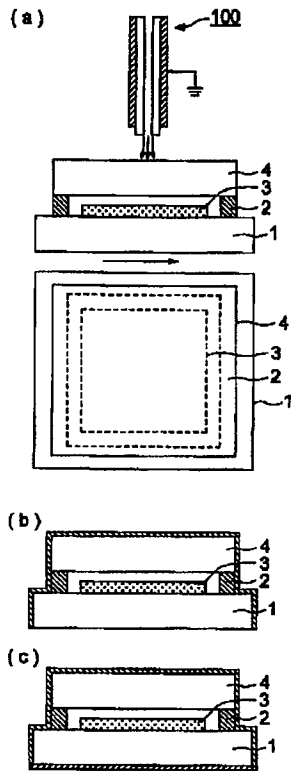
【図4】



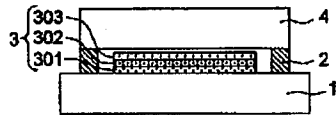
【図6】



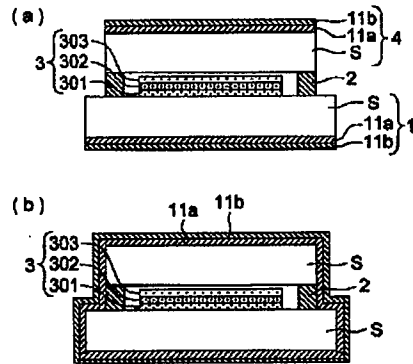
【図5】



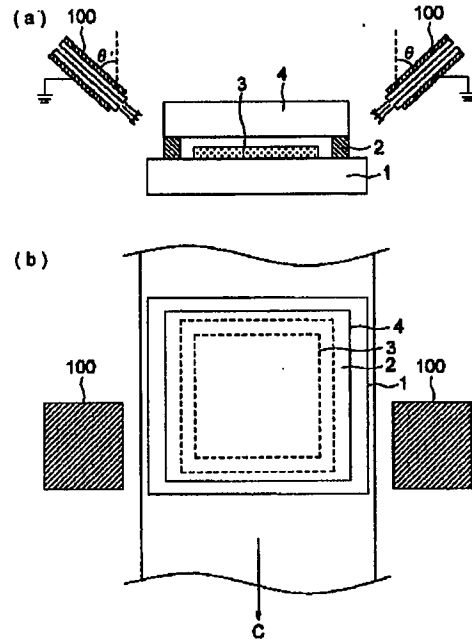
【図9】



【図10】



【図7】



【図11】

